

Erzeugung substituierter Poly(*p*-xylylene) durch Gasphasenabscheidung

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Anna Katharina Bier

aus

Frankfurt (Main)

Marburg (Lahn) 2011

Erzeugung substituierter Poly(*p*-xylylen)e durch Gasphasenabscheidung

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt am 24. Oktober 2011

von

Dipl.-Chem. Anna Katharina Bier
(geb. 23.03.1983)

aus Frankfurt (Main)

Marburg (Lahn) 2011

Hochschulkennziffer: 1180

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Zweitgutachter: Prof. Dr. Seema Agarwal

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 2011

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungsverzeichnis.....	V
Verwendete Präkursoren im Gasphasenabscheidungsprozess	IX
Hergestellte Poly(<i>p</i> -xylylen)e	XIV
Nicht aus den jeweiligen funktionalisierten [2.2]Paracyclophanen herstellbare PPX	XVIII
1 Einleitung.....	1
2 Motivation und Zielsetzung	4
3 Konzept und Vorgehensweise	8
4 Grundlagen und Überblick	13
4.1 Benennung der [2.2]Paracyclophane	13
4.2 Möglichkeiten der Herstellung von Poly(<i>p</i> -xylylen)en	13
4.2.1 Nutzung der Gasphasenabscheidung	13
4.2.2 Nutzung nasschemischer Verfahren.....	14
4.3 Mechanismus der Polymerisation im Gasphasenabscheidungsprozess	16
4.4 Eigenschaften und Anwendungen von Poly(<i>p</i> -xylylen).....	21
4.5 Herstellung modifizierter Poly(<i>p</i> -xylylen)e durch Gasphasenabscheidung	23
4.5.1 Oberflächenmodifikation.....	23
4.5.2 Funktionalisierung des gesamten Polymers	25
4.5.3 Kompositmaterialien/Hybridmaterialien	28
5 Ergebnisse und Diskussion.....	30
5.1 Siloxanmodifiziertes Poly(<i>p</i> -xylylen).....	30
5.1.1 Fazit	46
5.2 Alkylsubstituierte Poly(<i>p</i> -xylylen)e.....	47
5.2.1 Poly(<i>n</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen).....	47
5.2.2 Vergleich der Poly(<i>n</i> -alkyl- <i>p</i> -xylylen)e.....	54
5.2.3 Poly(2,5-dialkyl- <i>p</i> -xylylen)e.....	61

5.2.3.1	Poly(2,5-dimethyl- <i>p</i> -xylylen)	61
5.2.3.2	Poly(2,5-diethyl- <i>p</i> -xylylen)	65
5.2.4	Fazit	66
5.3	Fluorhaltige Poly(<i>p</i> -xylylen)e	68
5.3.1	Fazit	78
5.4	Weitere Poly(<i>p</i> -xylylen)e aus difunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen	79
5.5	Poly(<i>p</i> -xylylen)e aus monofunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen	81
5.5.1	CVD von 4-Carboxy[2.2]paracyclophan	82
5.5.2	CVD von 4-Hydroxymethyl[2.2]paracyclophan	83
5.5.3	CVD von 4-Carbomethoxy[2.2]paracyclophan	85
5.5.4	CVD von 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan	86
5.5.5	Fazit	90
5.6	Vernetzungsreaktionen mit vinylischen [2.2]Paracyclophanen	91
5.6.1	Vinyl- und siloxanmodifiziertes Poly(<i>p</i> -xylylen)	91
5.6.2	Acrylat- und siloxanmodifiziertes Poly(<i>p</i> -xylylen)	92
5.6.3	Fazit	93
5.7	Reaktive Poly(<i>p</i> -xylylen)e	95
5.7.1	Stickstoffhaltige Poly(<i>p</i> -xylylen)e	95
5.7.1.1	Fazit	97
5.7.2	Nutzung von reaktiven Polymeroberflächen zur Anknüpfung von Katalysatoren	98
5.7.2.1	Poly(<i>p</i> -xylylen)-Nanoröhren und deren Einsatz in der Katalyse	98
5.7.2.2	Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) beschichtete Nanofasern	104
5.7.2.3	Fazit	104
6	Zusammenfassung und Ausblick	106
7	Experimenteller Teil	110
7.1	Charakterisierungsmethoden	110
7.2	Verwendete Chemikalien	113
7.3	Verwendete Pyrolyseapparatur	115
7.4	Allgemeine Durchführung der Pyrolyseexperimente	115

7.5	Polymersynthese	117
7.5.1	Disiloxanmodifiziertes Poly(<i>p</i> -xylylen).....	117
7.5.2	Poly(alkyl- <i>p</i> -xylylen)e	130
7.5.2.1	Poly(methyl- <i>p</i> -xylylen)	130
7.5.2.2	Poly(ethyl- <i>p</i> -xylylen)	132
7.5.2.3	Poly(<i>n</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen).....	136
7.5.2.4	Poly(<i>n</i> -butyl- <i>p</i> -xylylen).....	146
7.5.2.5	Poly(<i>n</i> -pentyl- <i>p</i> -xylylen).....	151
7.5.2.6	Poly(<i>n</i> -hexyl- <i>p</i> -xylylen)	153
7.5.2.7	Poly(<i>n</i> -heptyl- <i>p</i> -xylylen).....	157
7.5.2.8	Poly(<i>n</i> -octyl- <i>p</i> -xylylen)	158
7.5.2.9	Poly(2,5-dimethyl- <i>p</i> -xylylen)	159
7.5.2.10	Poly(2,5-diethyl- <i>p</i> -xylylen)	160
7.5.3.1	Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)	162
7.5.3.2	Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)	163
7.5.3.3	Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen)	164
7.5.3.4	Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen)	166
7.5.3.5	Poly(1H,2H-perfluorhexenyl- <i>p</i> -xylylen)	167
7.5.3.6	Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl- <i>p</i> -xylylen)	169
7.5.3.7	Poly(1H,2H-perfluorocetenyl- <i>p</i> -xylylen)	170
7.5.3.8	Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorocetyl- <i>p</i> -xylylen)	172
7.5.4	Poly(<i>p</i> -xylylen).....	174
7.5.5	Poly(chlor- <i>p</i> -xylylen).....	175
7.5.6	Gradientencopolymere aus monofunktionalisierten Präkursoren	176
7.5.7	Vernetzungsreaktionen mit vinylischen [2.2]Paracyclophanen	177
7.6	Synthesen der [2.2]Paracyclophane	179
7.6.1	Herstellung von 4,12-Dipentamethylidisiloxanylethyl[2.2]paracyclophan	179
7.6.2	Herstellung von 4,12-Di(<i>n</i> -alkyl)[2.2]paracyclophanen.....	180
7.6.3	Herstellung von 4,12-Di(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl)[2.2]paracyclophan	183

7.6.4	Herstellung von 4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan.....	185
7.6.5	Herstellung von 4,13-Di(2,2,2-trifluorethyl)[2.2]paracyclophan	186
8	Literaturverzeichnis.....	189
9	Danksagung	195
10	Anhang.....	198
10.1	Tabellarische Auflistung funktionalisierter Poly(<i>p</i> -xylylen)e hergestellt durch Gasphasenabscheidung	198
10.2	Eidesstattliche Erklärung	209
10.3	Tagungsteilnahmen und Veröffentlichungen	210
10.4	Lebenslauf	211

Abkürzungsverzeichnis

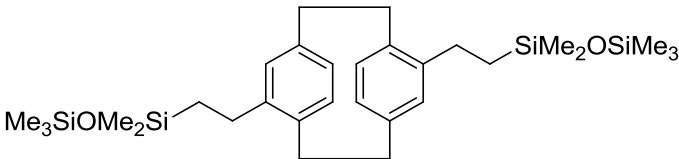
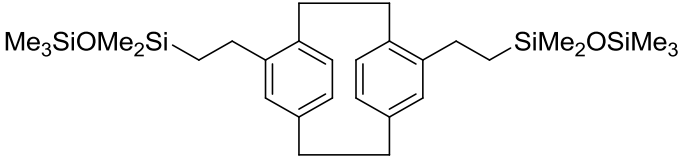
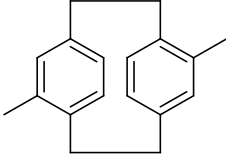
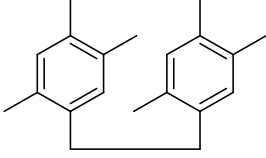
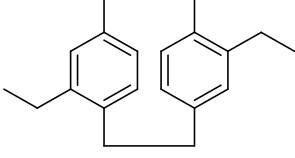
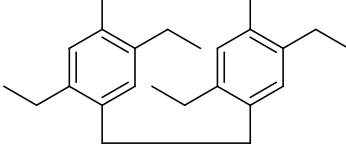
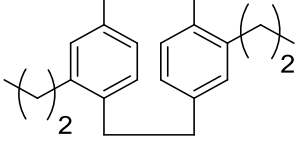
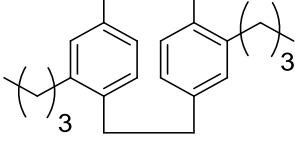
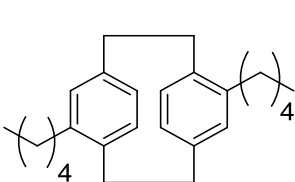
Å	Ångström ($1 \cdot 10^{-10}$ m)
arom.	aromatisch
as	asymmetrisch
a. u.	willkürliche Einheiten (engl. arbitrary units)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
ATRP	kontrollierte radikalische Polymerisation durch Atomtransfer (engl. atom transfer radical polymerization)
ber.	berechnet
bs	breites Signal/Singulett (NMR)
Butyl-PPX	Poly(<i>n</i> -butyl- <i>p</i> -xylylen)
C	Kohlenstoff
cm	Zentimeter
°C	Grad Celsius
C ₄ F ₉ -PPX	Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl- <i>p</i> -xylylen)
C ₆ F ₁₃ -PPX	Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl- <i>p</i> -xylylen)
CDCl ₃	deuteriertes Chloroform
CHCl ₃	Chloroform
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cu(I)Br	Kupfer(I)bromid
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition)
COSY	homonukleare Korrelationsspektroskopie (engl. correlated spectroscopy)
d	Duplett (NMR)
Da	Dalton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
δ	chemische Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)
dd	doppeltes Duplett (NMR)
DMF	Dimethylformamid
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)

E_{mod}	E-Modul
EPR/ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie (engl. electron paramagnetic/spin resonance spectroscopy)
Et	Ethylgruppe
Et-PPX	Poly(ethyl- <i>p</i> -xylylen)
Et ₂ -PPX	Poly(2,5-diethyl- <i>p</i> -xylylene)
F_{max}	maximale Kraft
funkt.	funktionalisiert
g	Gramm
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
GPa	Gigapascal
H	Wasserstoff
Hexyl-PPX	Poly(<i>n</i> -hexyl- <i>p</i> -xylylen)
Heptyl-PPX	Poly(<i>n</i> -heptyl- <i>p</i> -xylylen)
H ₂ O	Wasser
HOAc	Essigsäure
HMBC	2D-NMR spektroskopische Methode, die Kopplungen von Heteroatomen mit Wasserstoff über mehrere Bindungen zeigt (engl. heteronuclear multiple bond correlation)
HSQC	2D-NMR spektroskopische Methode, die direkt am Heteroatom (meist Kohlenstoff) gebundene Wasserstoffatome zeigt (engl. heteronuclear single quantum coherence)
Hz	Hertz
ICI	Imperial Chemical Industries
IR	Infrarot (Spektroskopie)
J	Kopplungskonstante (NMR)
LED	Leuchtdiode (engl. light emitting diode)
Lit.	Literaturwert
m	Multiplett (NMR) (engl. multiplet), mittel (IR) (engl. medium)
Me	Methylgruppe
Me-PPX	Poly(methyl- <i>p</i> -xylylen)
Me ₂ -PPX	Poly(2,5-dimethyl- <i>p</i> -xylylen)
MeOH	Methanol

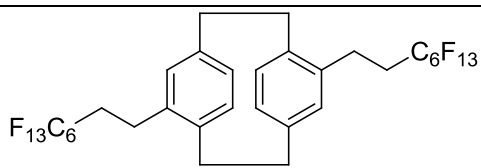
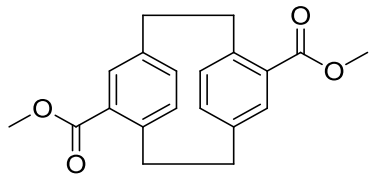
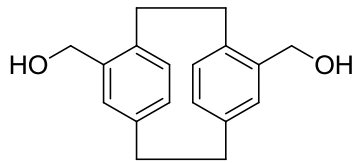
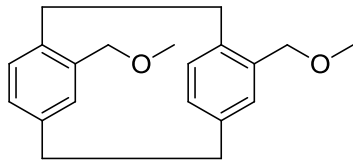
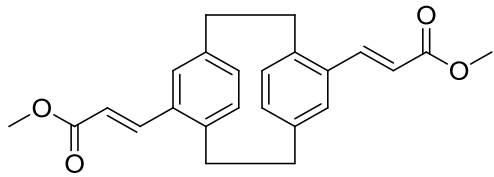
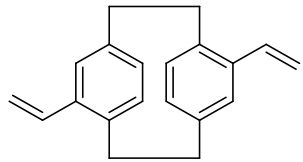
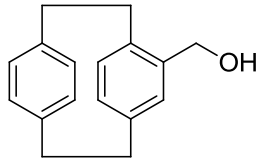
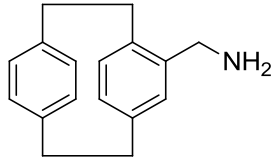
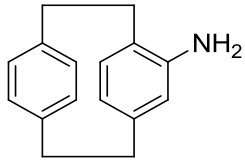
MEMS	mikroelektro-mechanische Elemente/Systeme (engl. miniaturized mechanical and electro-mechanical systems)
MHz	Megahertz
mm	Milimeter
n. b.	nicht bestimmt
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
M_p	Molekulargewicht mit dem größten Anteil (engl. peak)
MPa	Megapascal
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
M_w	gewichtsgemittelttes Molekulargewicht
N	Stickstoff
nm	Nanometer ($1 \cdot 10^{-9}$ m)
NaOAc	Natriumacetat
NM(R)P	kontrollierte radikalische Polymerisation über Nitroxid (engl. nitroxide mediated radical polymerization)
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
Nr.	Nummer
O	Sauerstoff
Octyl-PPX	Poly(<i>n</i> -octyl- <i>p</i> -xylylen)
<i>p</i>	para
PD	Polydispersität
Pd/C	Palladium auf Aktivkohle
Pentyl-PPX	Poly(<i>n</i> -pentyl- <i>p</i> -xylylen)
PEO	Polyethylenoxid
prop	Propyl, propylfunktionalisiert
Prop-PPX	Poly(<i>n</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen)
ppm	parts per million
PAMAM-G5	Poly(amidoamin)-Dendrimer, Generation 5
PPX	Poly(<i>p</i> -xylylen), Poly(<i>p</i> -xylylen) <i>e</i> (<i>n</i>)
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
quant.	quantitative
R_f	Retentionsfaktor (DC)
s	stark (von engl. strong)

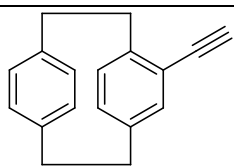
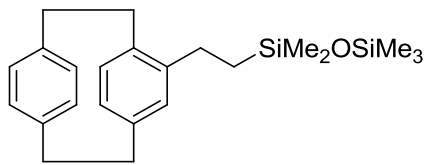
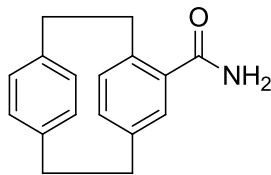
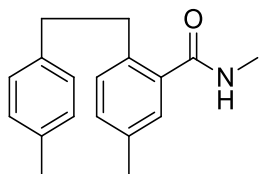
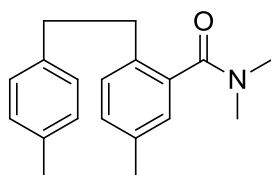
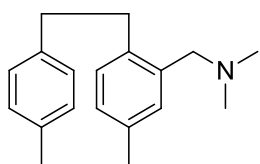
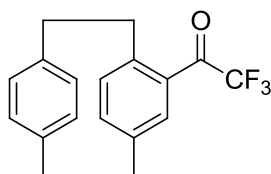
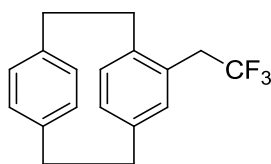
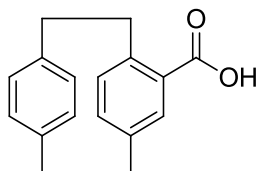
s	sec
Si	Silizium
t-BuOH	<i>tert</i> -Butanol
T _c	Ceiling-Temperatur
T _{dep}	Abscheidungstemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
T _{max}	Temperatur bei der die Abbaurate am größten ist (TGA)
TMS	Tetramethylsilan
T _p	Pyrolysetemperatur
T _{rk}	Rekristallisationstemperatur
T _{vap}	Verdampfungstemperatur
T _{5%}	Temperatur bei der ein Massenverlust von 5% auftritt (TGA)
TGA	thermogravimetrische Analyse
Th.	Theorie
THF	Tetrahydrofuran
T _m	Schmelztemperatur
UV	ultraviolett
v	Wellenzahl (IR), Streckschwingung (IR)
Vis	sichtbarer Bereich des Spektrums (engl. visible)
W	Watt
w	schwach (engl. weak) (IR)
WAXS	Röntgenweitwinkeldiffraktometrie (engl. wide angle X-ray scattering)
W _{min}	Asche-/ Restgewicht nach TGA-Experiment unter Stickstoff bis 800 °C
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)

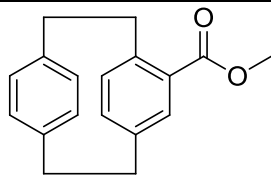
Verwendete Präkursoren im Gasphasenabscheidungsprozess

Struktur	Name
	4,12-Di(pentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan ^{a, b}
	4,13-Di(pentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan ^a
	4,12-Dimethyl[2.2]paracyclophan
	4,7,12,15-Tetramethyl[2.2]paracyclophan ^c
	4,12-Diethyl[2.2]paracyclophan
	4,7,12,15-Tetraethyl[2.2]paracyclophan ^c
	4,12-Di(<i>n</i> -propyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(<i>n</i> -butyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(<i>n</i> -pentyl)[2.2]paracyclophan

Struktur	Name
	4,12-Di(<i>n</i> -hexyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(<i>n</i> -heptyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(<i>n</i> -octyl)[2.2]paracyclophan
	4,13-Di(trifluorethyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan
	4,13-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(1H,2H-perfluorhexenyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl)[2.2]paracyclophan
	4,12-Di(1H,2H-perfluoroctenyl)[2.2]paracyclophan ^c

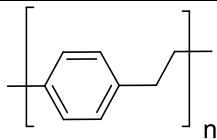
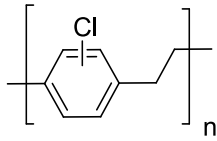
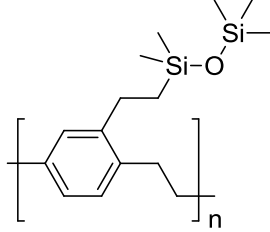
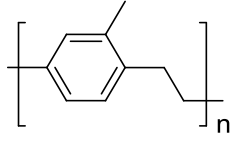
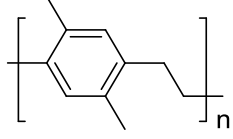
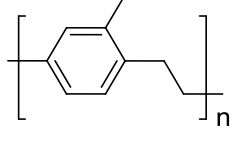
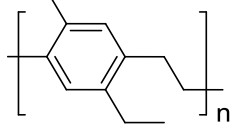
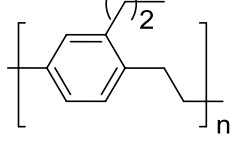
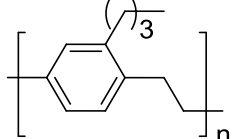
Struktur	Name
	4,12-Di(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)[2.2]paracyclophan ^c
	4,12-Di(carbomethoxy)[2.2]paracyclophan ^c
	4,13-Di(hydroxymethyl)[2.2]paracyclophan ^c
	4,15-Di(methoxymethyl)[2.2]paracyclophan ^c
	4,12-(2-Carbomethoxyethenyl)[2.2]paracyclophan ^c
	4,12-Divinyl[2.2]paracyclophan ^b
	4-Hydroxymethyl[2.2]paracyclophan ^c
	4-Aminomethyl[2.2]paracyclophan ^c
	4-Amino[2.2]paracyclophan ^c

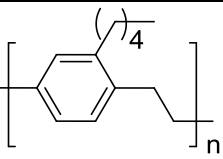
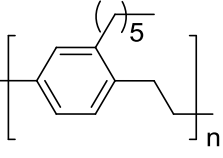
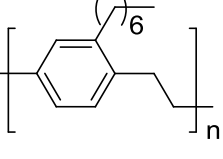
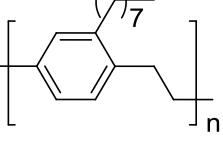
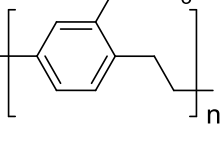
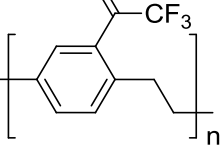
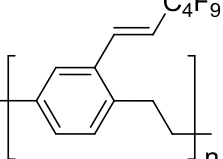
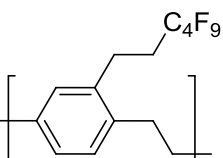
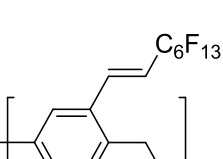
Struktur	Name
	4-Ethynyl[2.2]paracyclophan ^d
	4-Pentamethyldisiloxanylethyl[2.2]paracyclophan ^a
	4-Carbamido[2.2]paracyclophan ^c
	4- <i>N</i> -Methylcarbamido[2.2]paracyclophan ^c
	4- <i>N,N</i> -Dimethylcarbamido[2.2]paracyclophan ^c
	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminomethyl[2.2]paracyclophan ^c
	4-Trifluoroacetyl[2.2]paracyclophan ^c
	4-Trifluorethyl[2.2]paracyclophan ^c
	4-Carboxy[2.2]paracyclophan ^c

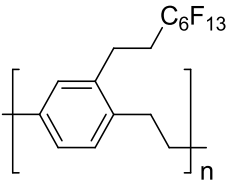
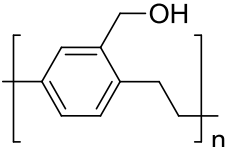
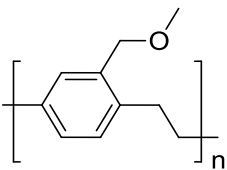
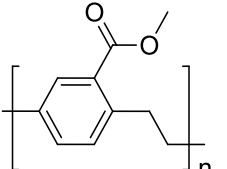
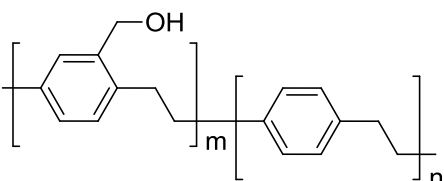
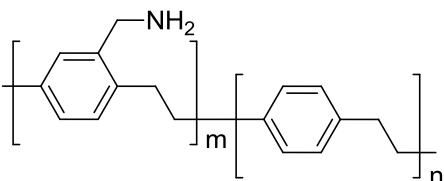
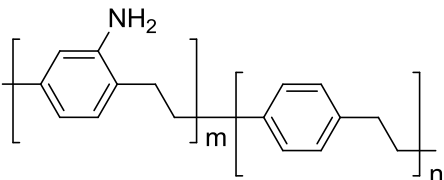
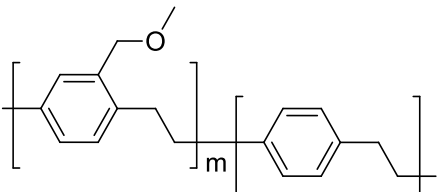
Struktur	Name
	4-Carbomethoxy[2.2]paracyclophan ^c

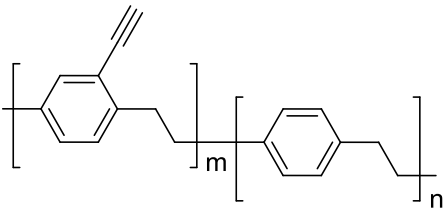
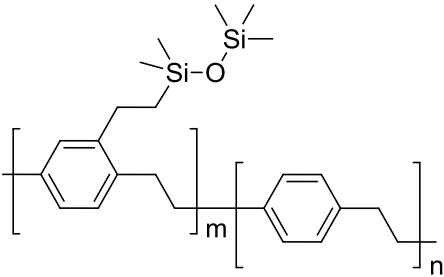
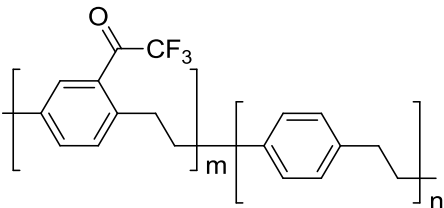
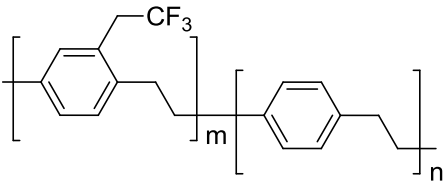
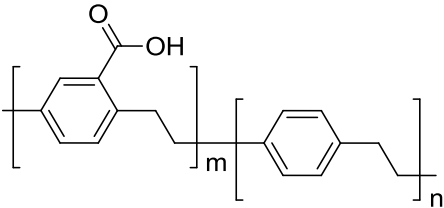
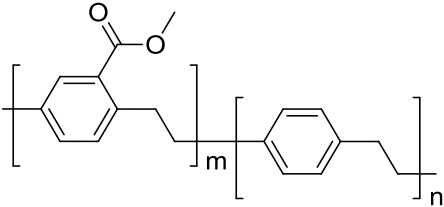
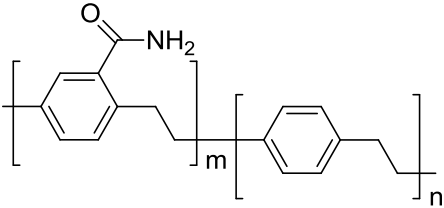
^a Präkursor wurde als Isomerengemisch erhalten, in dieser Arbeit wird jedoch die Bezeichnung dieses Monomers zur weiteren Beschreibung verwendet; ^b Synthese bereits in Diplomarbeit beschrieben.^[1], ^c zur Verfügung gestellt von Dr. Michael Bognitzki (Arbeitsgruppe von Prof. A. Greiner, Philipps-Universität Marburg); ^d zur Verfügung gestellt von Dipl. Chem. Johannes Hepperle (Arbeitskreis von Prof A. Studer, WWU Münster).

Hergestellte Poly(*p*-xylylen)e

Struktur	Name
	Poly(<i>p</i> -xylylen)
	Poly(chlor- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(pentamethyldisiloxanylethyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(methyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(2,5-dimethyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(ethyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(2,5-diethyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(<i>n</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(<i>n</i> -butyl- <i>p</i> -xylylen)

Struktur	Name
	Poly(<i>n</i> -pentyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(<i>n</i> -hexyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(<i>n</i> -heptyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(<i>n</i> -octyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(1H,2H-perfluorhexenyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(1H,2H-perfluoroctenyl- <i>p</i> -xylylen)

Struktur	Name
	Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorocyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(hydroxymethyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(methoxymethyl- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(carbmethoxy- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(hydroxymethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(aminomethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(amino- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(methoxymethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^a

Struktur	Name
	Poly(ethinyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(2-pentamethyldisiloxanylethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(carboxy- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(carbmethoxy- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(carbamido- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)

^a Herstellung wird nicht im Detail beschrieben.

Nicht aus den jeweiligen funktionalisierten [2.2]Paracyclophanen herstellbare PPX

Struktur	Name
	Poly(<i>N</i> -methyl-carbamido- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^a
	Poly(<i>N</i> -dimethyl-carbamido- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^b
	Poly(<i>N,N</i> -dimethyl-aminomethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^b

^a unfunktionalisiertes Polymer wird gebildet, ^b keine Filmbildung.

1 Einleitung

Poly(*p*-xylylen)e (PPX) sind Polymere mit hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften, die als dünne Filme auf verschiedenen Substraten aufgebracht werden können.^[2]

Sie werden technisch aus [2.2]Paracyclophanen durch den sogenannten Gorham- oder auch Gasphasenabscheidungsprozess (CVD, chemical vapor deposition) hergestellt. Das wurde möglich, da vor fast 65 Jahren Szwarc bei Experimenten mit *p*-Xylol in seiner Versuchsanordnung weiße bis transparente Filme entdeckte und diese schon damals als Polymer interpretierte (Abbildung 1). Die Ausbeute in diesem Prozess war jedoch sehr gering ($\leq 25\%$).^[3, 4]

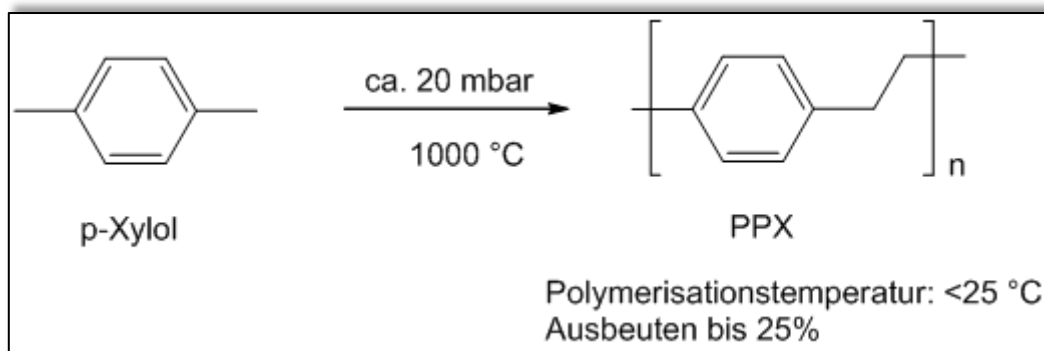


Abbildung 1. Herstellung von Poly(*p*-xylylen) ausgehend von *p*-Xylol nach Michael M. Szwarc.

Das große Interesse vieler Firmen, unter anderem ICI, DuPont, Kellogg, Polaroid und Union Carbide, führte infolgedessen zu intensiven Forschungen an alternativen Herstellungsverfahren.^[5] Mit Hilfe von Gorham, der vorschlug das Polymer aus [2.2]Paracyclophan herzustellen (Abbildung 2) und Cram, der diesen Präkursor großtechnisch verfügbar machte, gelang es Union Carbide 1965 das Polymer PPX industriell als dünne, transparente und farblose Beschichtung unter Nutzung des CVD-Verfahrens anzubieten.^[2, 6]

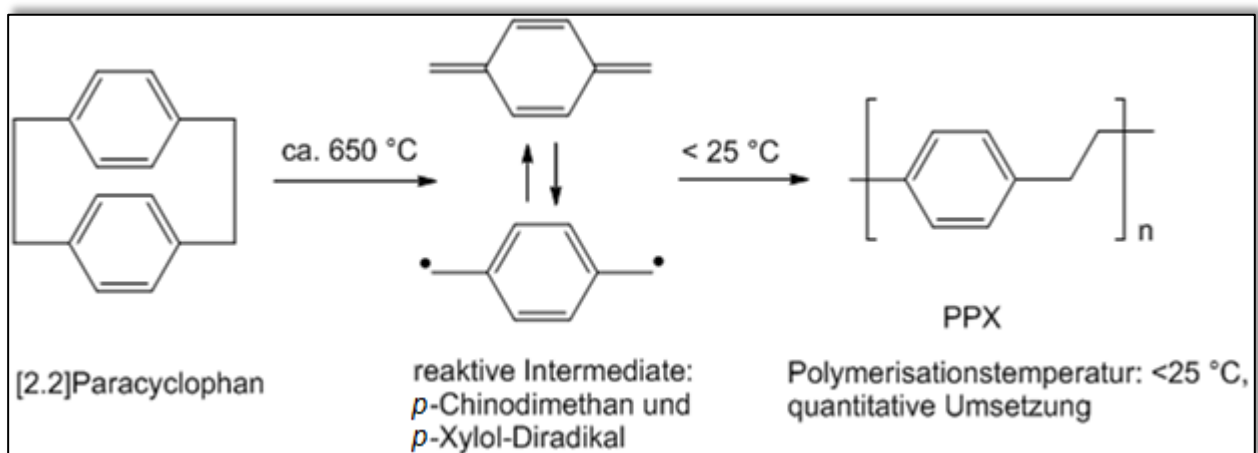


Abbildung 2. Herstellung von PPX mit dem CVD-Verfahren nach der Methode von William F. Gorham.

Der hierzu verwendete CVD-Prozess, der unter vermindertem Druck abläuft, kann in drei Abschnitte aufgeteilt werden. Zunächst wird das Präkursormolekül [2.2]Paracyclophan verdampft,

anschließend wird der Präkursor in der Pyrolysezone zu einem Diradikal gespalten, und im Folgenden gelangt das reaktive Gas in die Abscheidungszone, wo das Polymer spontan an kalten Oberflächen (in der Regel bei Temperaturen unter 30 °C) polymerisiert und dünne Filme ausbildet.^[2] Hierbei können pro Beschichtungsvorgang kontrolliert Schichtdicken zwischen 200 nm bis 100 µm erreicht werden.^[7] Die Vorteile dieses einzigartigen Prozesses im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden wie Spin-Coaten, Spray-Coaten oder Dip-Coaten liegen im Verzicht auf Katalysatoren, Lösungsmitteln und anderen Additiven und im quantitativen Umsatz des Präkursors zum Produkt und somit der Abwesenheit von Nebenprodukten als Verunreinigung. Zusätzlich wird eine thermische Belastung der zu beschichtenden Materialien und die mechanische Belastung des Films durch verschiedene Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Film durch eine Aufbringung bei Raumtemperatur verhindert. Einen weiteren Vorteil bietet die Möglichkeit einer Beschichtung unter Reinraumbedingungen (steril). Wegen der hohen Spaltgängigkeit des reaktiven Gases können auch komplizierte Formen winkelgetreu mit porenfreien und einheitlichen Filmen (porenfrei bei Schichtdicke >700 nm) beschichtet werden.^[8]

Heute befinden sich in technischen Anwendungen hauptsächlich vier verschiedene Vertreter der PPX-Familie (Abbildung 3). Diese werden unabhängig von mehreren Herstellern angeboten. Weitere Forschungen führen jedoch dazu, dass Hersteller ihr Portfolio ausweiten und zum Beispiel amino- oder aminomethylfunktionalisierte sowie weitere funktionalisierte Präkursoren anbieten.^[9]

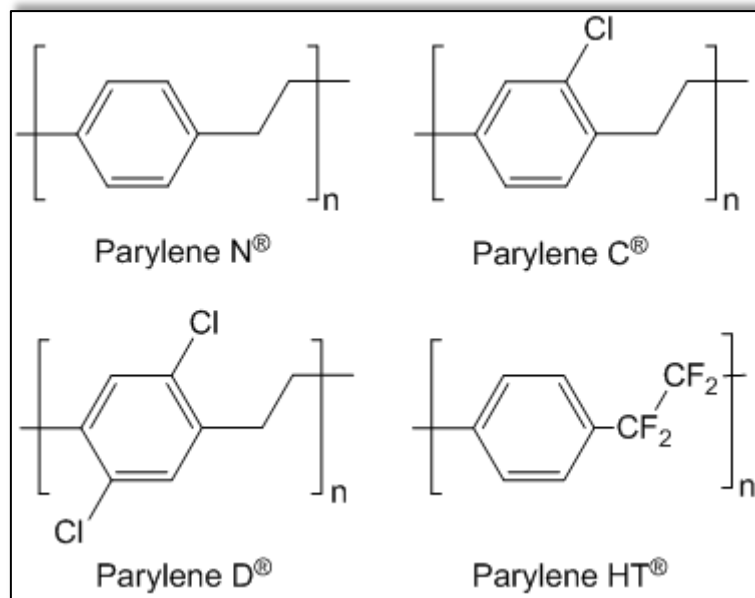


Abbildung 3. Industriell verfügbare PPX und ihre Handelsnamen.

Durch eine hohe UV-Beständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren, Laugen und eine große Anzahl an organischen Lösungsmitteln, gute mechanische und elektrische Eigenschaften (hohe E-Module, hohe Dielektrizitätskonstante) und Biostabilität sowie Biokompatibilität wurde ein breites Anwendungsgebiet erschlossen.^[10] So findet sich PPX in elektronischen Bauteilen

(z.B. Platinenbeschichtung, LED-Technologie), im medizinischen Bereich (z.B. Beschichtung von Stents, Kanülen, Herzschrittmachern) sowie in der Raumfahrttechnik und im militärischen Sektor (z.B. Gasmasken).^[11]

Das Portfolio vieler Hersteller auf dem Gebiet der Parylene® (Handelsname von PPX) erstreckt sich auf den Verkauf des Präkursors und Maschinen zur Beschichtung bis hin zur Anfertigung von Auftragsbeschichtungen.^[8]

Die weitgehende Unlöslichkeit der PPX-Polymerfilme in gängigen organischen Lösungsmitteln bei moderaten Temperaturen macht eine nachträgliche Funktionalisierung des Polymers schwierig. Durch beispielsweise Plasmabehandlung, Behandlung mit UV-Strahlung und verschiedenen Gasen (Helium, Wasserdampf, Wasserstoffperoxid, Sauerstoff) oder chemischen Behandlungen bei sehr drastischen Bedingungen gelang es, die Polymeroberflächen zu verändern und insbesondere die Hydrophilie der Polymeroberfläche zu erhöhen.^[12-14] Eine nachträglich definierte im kompletten Polymerfilm vorhandene Funktionalisierung, ist mit diesen Methoden jedoch nicht möglich. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, die guten optischen Eigenschaften der Filme bei der Oberflächenbehandlung zu erhalten.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Präkursormolekül [2.2]Paracyclophan mit verschiedenen Substituenten auszustatten und mit Hilfe des CVD-Prozesses zu einem modifizierten Polymerfilm zu verarbeiten. Somit wird das Problem der Unlöslichkeit der PPX-Filme umgangen, und gleichzeitig können die zahlreichen Vorteile der CVD-Technik weiterhin genutzt werden.

2 Motivation und Zielsetzung

Methoden wie die Gilch-Polymerisation, die eine nasschemische Synthese von PPX ermöglichen (s. 4.2 Möglichkeiten der Herstellung von Poly(*p*-xylylen)en), bieten gute Möglichkeiten, PPX mit vielen variablen Gruppen auszustatten.^[15] Allerdings sind die Polymerausbeuten oft gering und eine mögliche Unlöslichkeit des Polymers kann zu Problemen bei der Verarbeitung führen. Oft sind die erzeugten Molekulargewichte des Polymers niedriger als beim CVD-Prozess, was zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt.^[16] Zusätzlich ist das gebildete Polymer unter anderem mit Lösungsmittel verunreinigt, und nur in einem zusätzlichen Schritt können die Polymere mit klassischen Verfahren (Dip-, Spray-, Spin-Coaten) zu Filmen verarbeitet werden. Wie bereits in der Einleitung erläutert, bietet der CVD-Prozess eine außergewöhnliche Möglichkeit, PPX-Filme mit unterschiedlicher Dicke und großer Strukturtreue zum Substrat herzustellen. Die Herstellungsmethode ermöglicht es unter sehr milden Bedingungen sowie unter Reinraumatmosphäre zu arbeiten und Polymerfilme direkt während der Herstellung auf das Substrat aufzubringen. Es ist daher wünschenswert, diese Vorteile weiterhin zu nutzen und die Herstellung von PPX aus der Gasphase anzustreben. Dazu ist es erforderlich, [2.2]Paracyclophanderivate als Präkursormoleküle zu nutzen, da nur diese quantitative Umsetzungen zum Polymer versprechen. Ziel ist es, diese so auszustatten, dass ihre Pyrolyse zu modifizierten PPX mit drastisch verändertem mechanischen Verhalten im Vergleich zum Basispolymer führt.

In bisherigen Arbeiten wurden bereits zahlreiche [2.2]Paracyclophanderivate, meist mit einem Substituenten ausgestattet, für die Beschichtung im CVD Prozess eingesetzt (s. 4.5 Herstellung modifizierter Poly(*p*-xylylen)e durch Gasphasenabscheidung). Bisher ermöglichte jedoch kein Vertreter, der im CVD-Prozess eingesetzt wurde, eine ausreichende Flexibilität des gebildeten Polymerfilms zu erreichen.

Eine wichtige Kenngröße von Polymeren ist die Glasübergangstemperatur. Befindet sich das Polymer über der Glasübergangstemperatur, so kommt es zu einer Flexibilisierung des starren Polymergerüsts, und es tritt eine Erhöhung der Elastizität ein. Ziel ist es [2.2]Paracyclophanderivate zu synthetisieren, die die Herstellung von PPX mit Glasübergangstemperaturen unterhalb der Raumtemperatur versprechen.

Schon erste Arbeiten in den 1960er und 70er Jahren deuten an, dass eine Ausstattung des Polymers mit *n*-Propyl- oder *n*-Butyl-Gruppen am aromatischen Ring in jeder Repetiereinheit, eine höhere Elastizität des Materials hervorruft.^[17] Detaillierte Untersuchungen fehlen jedoch. Bekannt ist, dass die Einführung von einer Methyl-Gruppe pro aromatischen Ring eine Senkung des Glaspunktes um 20 bis 30 °C, von ca. 80 °C (Parylene N und Parylene C) auf 50 bis 60 °C bewirkt.^[18] Das Einführen von Ethyl-Gruppen senkt die Glasübergangstemperatur erneut ($T_g = 25\text{ °C}$).^[2] Trotz der Einführung von Seitenketten wird davon ausgegangen, dass die gute thermi-

sche Stabilität des Polymers erhalten bleibt, da das Polymergrundgerüst nicht verändert wird. Wünschenswert ist es zusätzlich die guten optischen Eigenschaften des Basispolymers zu erhalten.

Anwendungen flexibler PPX-Derivate sind zur Beschichtung von Dichtungen, Handytastaturen, Stents oder anderen flexiblen Materialien denkbar, die einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind. Besonders bei Stents könnte die Rissbildung in der Polymerschicht, die beim Dehnen im Körper auftreten kann, durch den Einsatz von flexiblerem Material zu einer Verminderung der Restenose (erneuter Verschluss der Blutgefäße) führen. Auch eine Ausdehnung von Bauteilen durch erhöhte (Arbeits-)Temperaturen könnte eine flexiblere Polymerbeschichtung besser kompensieren.

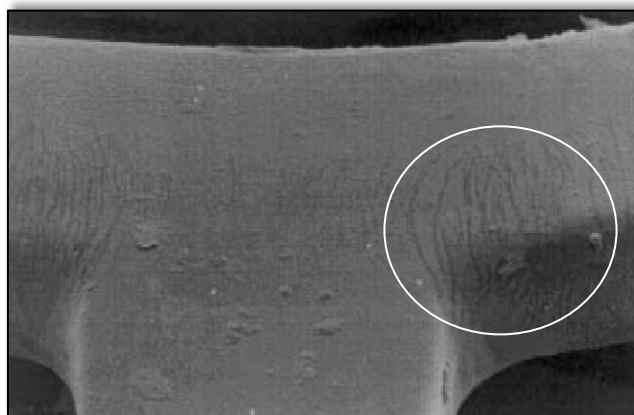


Abbildung 4. Mit Parylene C[®] beschichteter Stent mit Mikrorissen nach der Expansion.^[19]

Mit der Herstellung neuer substituierter [2.2]Paracyclophane gelingt die Herstellung von Präkursoren, deren Einsetzbarkeit in der CVD-Technik zunächst geprüft und anschließend optimiert wird und zu einer Erweiterung der Präkursorplattform führen kann. Dies ist auch aus industriellen Gesichtspunkten von Interesse, denn die Anwendung ist bisher hauptsächlich auf vier Präkursoren begrenzt. Zwei weitere Vertreter mit Amino- und Aminomethylfunktionalisierung sowie weitere nicht mit Struktur angegebene [2.2]Paracyclophanderivate werden nur von einem Hersteller angeboten.^[9]

Durch die Ausstattung der Präkursormoleküle mit einem oder zwei Substituenten wird theoretisch entweder nur statistisch jede zweite Repetiereinheit des Polymers mit einer funktionellen Gruppe ausgestattet oder die Funktionalisierung jeder Repetiereinheit erreicht. Wie schon in frühen Arbeiten gezeigt, kann eine getrennte Abscheidung als „reines“ (unfunktionalisiertes) PPX und als funktionalisiertes PPX durch unterschiedliche Abscheidungstemperaturen erzwungen werden.^[17, 20] Dieses Verhalten kann im ungünstigsten Fall zu nicht homogenen Filmen führen, was das Einsatzgebiet dieser Präkursoren begrenzt. So wird die Zusammensetzung von Poly(ethinyl-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen) mit 80/20 von funktionalisierter zu unfunktionalisierter Repe-

tiereinheit angegeben.^[21] Das heißt, dass unter den gegebenen Bedingungen vermehrt die mit der Alkin-Gruppe ausgestattete Repetiereinheit in das Polymer eingebaut wird.

Denkbar ist auch der Einsatz von zwei Präkursormolekülen zur Copolymerisation im CVD Verfahren. Gezeigt wurde bereits die Herstellung von Gradientenpolymeren. Die Frage, ob eine homogene Verteilung von substituierter Repetiereinheit mit Hilfe dieser Methode möglich ist, ist noch nicht abschließend geklärt.^[22, 23]

Die mit der Substitution einhergehende Verbesserung der Löslichkeit der PPX kann dazu genutzt werden, die Struktur des durch CVD gewonnenen Polymers zu untersuchen. Besonders die NMR-Spektroskopie (1D und 2D) bietet bei einer ausreichenden Löslichkeit eine gute Möglichkeit, Information über die Polymerstruktur zu gewinnen. Von großem Interesse ist die Nutzung der Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung von mittleren Molekulargewichten. Bisher wurden nur Viskositäten bestimmt oder durch Radikalkonzentrationen im Polymerfilm (ESR) Schätzungen des Molekulargewichtes vorgenommen.^[2, 24, 25]

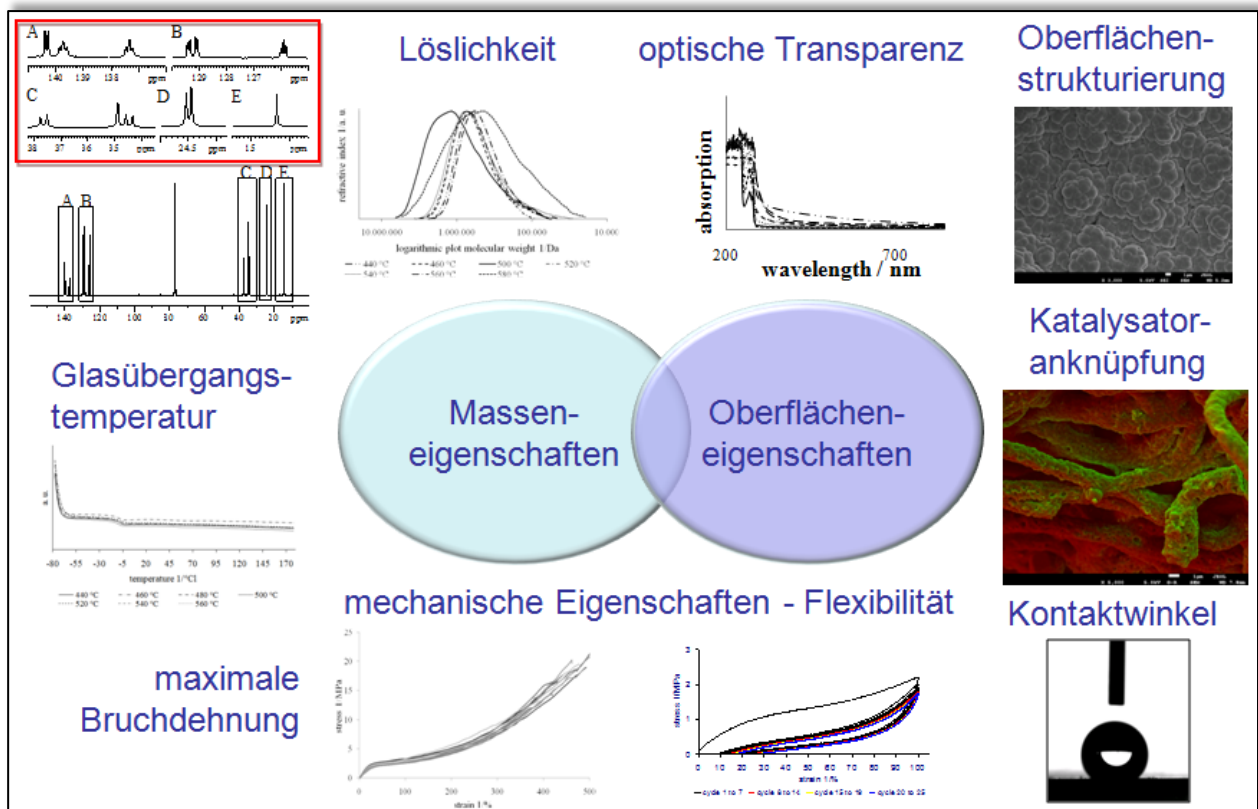


Abbildung 5. Wichtige Parameter und Messmethoden bei der Untersuchung von substituierten PPX-Filmen und der Einstellung ihrer Eigenschaften.

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung von Funktionalisierung bietet die Oberfläche des Polymerfilms. Die Einführung von fluorierten Seitenketten könnte zur Herstellung einer superhydrophoben Oberfläche genutzt werden. Umgekehrt führt die Anknüpfung von polaren Gruppen zu einer

Hydrophilisierung, was beispielsweise eine verbesserte Anhaftung auf Substraten ermöglichen könnte.

Die Ausstattung des Polymerfilms mit reaktiven Gruppen ermöglicht eine direkte Nutzung dieser für Anknüpfungen von Molekülen auf der Polymeroberfläche. So gelang es, mit Poly(ethinyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) durch eine Klick-Reaktion Biomoleküle an der Polymeroberfläche anzubinden und das so erzeugte Array anschließend als Sensor zu nutzen.^[26] In einem Kooperationsprojekt mit dem Arbeitskreis von Professor Armido Studer an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster wird dieses Konzept genutzt, um durch Anknüpfung von Katalysatoren an die Polymeroberfläche wiederverwendbare „Nanoreaktoren“ zu generieren. Eine Übersicht der wichtigsten Parameter und einen Einblick in die Ergebnisse der Untersuchung von funktionalisierten Poly(*p*-xylylen)en sowohl an der Oberfläche als auch deren Masseneigenschaften gibt Abbildung 5.

3 Konzept und Vorgehensweise

Betrachtet man das Molekül [2.2]Paracyclophan genauer, so ergeben sich zwei mögliche Varianten der Modifizierung ohne das Polymergrundgerüst zu ändern. Die Substitution der Wasserstoffatome an den Brückenkohlenstoffatomen (rot) und die Substitution der Wasserstoffatome an den aromatischen Kohlenstoffatomen (grün) dargestellt in Abbildung 6.

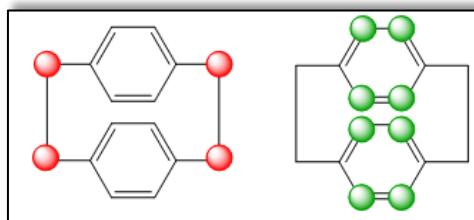


Abbildung 6. Möglichkeiten der Funktionalisierung am Präkursormolekül [2.2]Paracyclophan, rot markiert sind die aliphatischen C-Atome, grün markiert sind die aromatischen C-Atome.

Der Austausch von Wasserstoffatomen an den Kohlenstoffbrücken würde dazu führen, dass die während des Pyrolyseprozesses gebildeten *p*-Xylol-Diradikale in α -Position nicht Wasserstoff, sondern die eingeführte funktionelle Gruppe tragen würden. Das Einführen von funktionellen Gruppen in dieser Position beeinflusst die Reaktivität des während des CVD-Prozesses gebildeten Diradikals. Hierbei kann die Reaktivität durch sterische Hinderung oder elektronische Deaktivierung so herabgesetzt werden, dass keine Polymerisation auftreten kann.^[27] Elektronische Deaktivierungen dieser Art sind für die Moleküle Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ) und Tetraphenyl-*p*-chinodimethan bekannt, welche unter Normalbedingungen stabil sind.^[28]

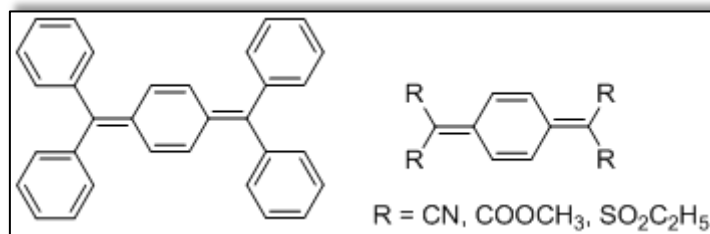


Abbildung 7. Beispiele stabiler substituierter *p*-Chinodimethan-Moleküle.^[28]

Sterische Hinderung des Radikals kann neben der Reaktivitätsabsenkung zu unerwünschten Übertragungsreaktionen führen, was eine Polymerisation als lineares und definiertes Polymer erschwert. Ebenso ist die definierte Substitution in dieser Position mit der Gilch-Route besser vereinbar, da hier zusätzlich keine Produktgemische auftreten können. Die Monosubstitution von [2.2]Paracyclophan führt zu einem Produkt, aber schon eine Funktionalisierung mit zwei Substituenten führt zu sieben möglichen α -Isomeren. Schwierig ist ebenso die Kontrolle über die Substitutionsschritte, sodass ebenfalls Produktgemische mit unterschiedlichen Substitutionsgraden auftreten. Problematisch kann ebenfalls eine nicht ausreichende Selektivität der Funktionalisierung nur für die aromatischen Kohlenstoffatome sein. Beispielsweise tritt bei der

Chlorierung mit Sulfurylchlorid bevorzugt Substitution der aliphatischen Wasserstoffe auf. Die Nutzung von *N*-Chlorsuccinimid führt eher zu einer Chlorierung der aromatischen Kohlenstoffatome. Aus diesen Gründen wird eine Substitution des Präkursormoleküls an den aromatischen Ringen angestrebt, und die flexible Einheit bildet die Seitenkette am Polymergrundgerüst (s. Abbildung 8).

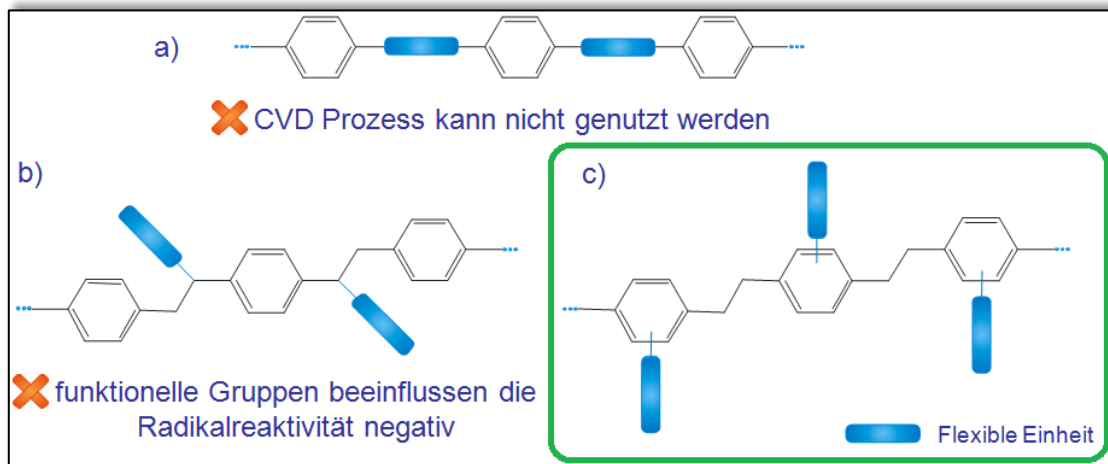


Abbildung 8. Möglichkeiten der Funktionalisierung von Poly(*p*-xylylen). Konzept c ist die Methode der Wahl, weil mit dieser der CVD Prozess beibehalten werden kann und die Radikalreaktivität nicht stark beeinflusst wird.

Der nächste Schritt betrifft die Wahl der möglichen Substituenten. Wie bereits beschrieben, soll eine Absenkung der Glasübergangstemperatur des Polymers erreicht werden. Die einfachste Möglichkeit hierfür bietet die Einführung von aliphatischen Kohlenstoffketten. Dabei wird für die Verlängerung der Seitenkette eine kontinuierliche Senkung der Glasübergangstemperatur und gleichzeitige Verringerung der Kristallinität des Polymers erwartet.

Ebenfalls vielversprechend wäre die Synthese von Ether- oder Polyetherseitenketten. Diese weisen im Vergleich zur Alkyl-Kette zusätzliche Flexibilität durch Inkorporierung von Sauerstoff auf, sodass auch kürzere Ketten eine starke Erniedrigung des Glaspunktes versprechen.

Alternativ dazu können auch fluorhaltige Alkylketten eingeführt werden. Hierdurch wird eine hohe Hydrophobizität des Polymers, sowie eine bessere Stabilität des Präkursors während des Pyrolyseprozesses erwartet. Die Kohlenstoff-Fluor-Bindung besitzt im Vergleich zu den anderen Halogenen und der Kohlenwasserstoffbindung eine wesentlich größere Bindungsenergie, was eine homolytische Spaltung erschwert. Die thermische sowie photochemische Bildung von Radikalen ist stark reduziert.

Eine weitere Funktionalisierung wird nach dem Vorbild der Silikonkautschuke (Poly(organo)siloxane) durchgeführt. Diese weisen einen niedrigen Glaspunkt sowie eine sehr gute Flexibilität und Dehnfähigkeit auf. Für die Einführung von Pentamethyldisiloxanylethyl-

seitengruppen in das PPX-Polymergrundgerüst wird also ebenfalls eine drastische Erniedrigung des Glaspunktes erwartet.

Die gängige Methode zur Modifizierung von [2.2]Paracyclophanen ist die Einführung von Halogenatomen in beide aromatischen Ringe. Das kommerziell erhältliche Parylene C besitzt durchschnittlich pro aromatischen Ring ein Chlor-Atom. Durch Kristallisation gelingt die Abtrennung von 4,12-Dichlor[2.2]paracyclophan, sodass eine Alkylierung mit Hilfe der Kumada-Kupplung einen leichten Zugang zu 4,12-Dialkyl[2.2]Paracyclophanen ermöglicht.

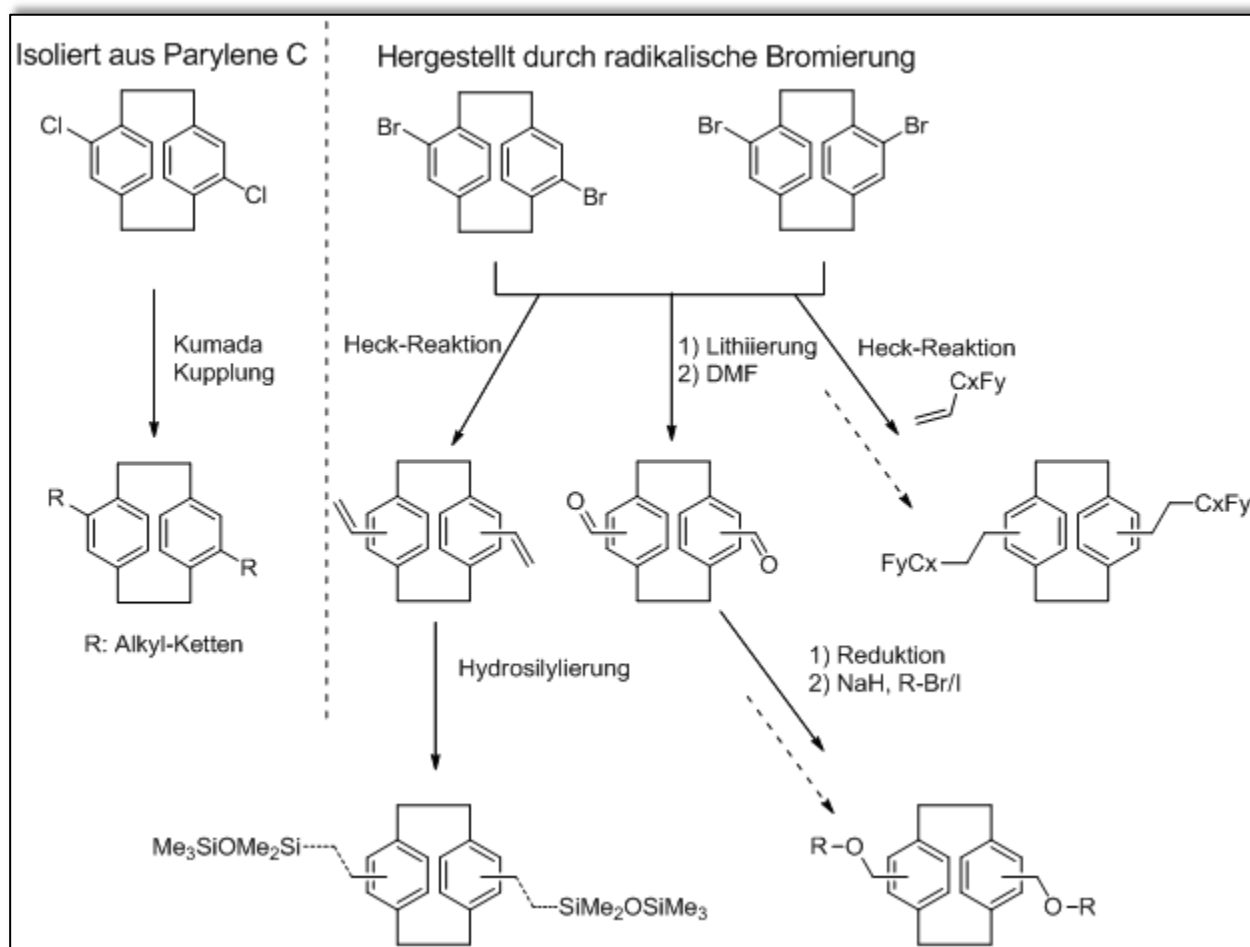


Abbildung 9. Potentielle disubstituierte Startmoleküle 4,12-Dichlor[2.2]paracyclophan, 4,12- und 4,13-Dibrom[2.2]paracyclophan und mögliche Funktionalisierungsreaktionen.

Die Anknüpfung einer Pentamethyldisiloxanylethylgruppe und partiell fluorierten Alkylgruppen gelingt über 4,12-Divinyl[2.2]Paracyclophan, welches durch Umsetzung von 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan in einer Heck-Reaktion mit Ethylen oder in einer zweistufigen Reaktion, beginnend mit einer Lithiierung und Einführung von zwei Aldehyd-Gruppen und anschließender Wittig-Reaktion hergestellt werden kann. Die Einführung von Alkoxyseitenketten gelingt durch Reduktion des Diformyl[2.2]paracyclophans und der Umsetzung der Hydroxymethylgruppe mit Brom- oder Iodalkanen nach Aktivierung mit Natriumhydrid.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit knüpft an eine Kooperation mit dem Arbeitskreis Studer (Organische Chemie) der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster an. Hier wurden bereits erfolgreich Dendrimere in PPX-Nanoröhren immobilisiert und ihre Amino-Endgruppen als Katalysator in organischen Reaktionen verwendet.^[29] Dieses vielversprechende Konzept der wiederverwendbaren „Nanoreaktoren“ soll nun erweitert werden (s. Abbildung 10).

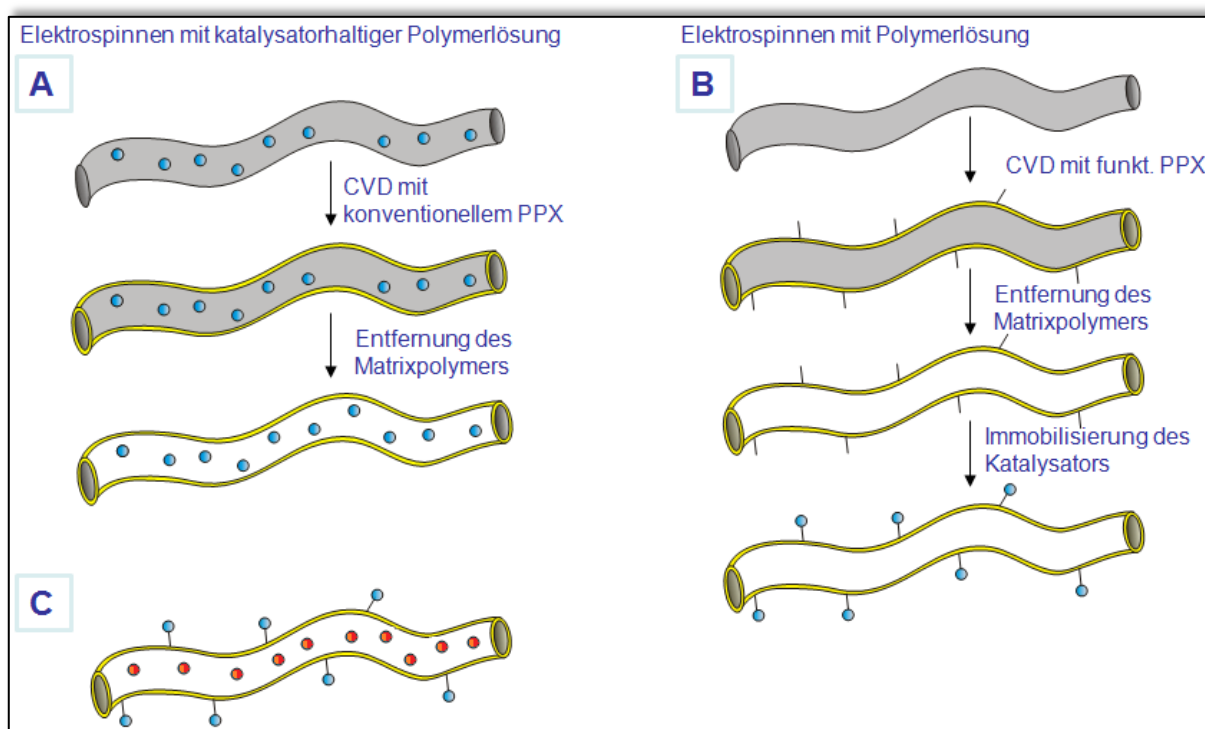


Abbildung 10. Konzepte zur Immobilisierung von Katalysatoren in und an elektrogesponnenen Fasern.

Im ersten Teil (Konzept B) wird angestrebt, die Beschichtung von wasserlöslichen elektrogesponnenen Fasern mit einem funktionalisierten PPX dafür zu nutzen, einen Katalysator auf der Oberfläche von Hohlfasern zu immobilisieren. Als potentielle Beschichtungsmaterialien bieten sich trifluoracetyl- und alkinfunktionalisiertes PPX an. Aufgrund literaturbekannter CVD-Polymerisation von 4-Alkynyl[2.2]paracyclophan zu Poly(alkynyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) unter Erhaltung der Dreifachbindung^[21] und guter Ergebnisse bei der Immobilisierung von azidfunktionalisierten Biotin-Molekülen auf dieser Oberfläche^[30] wurde zunächst dieses Konzept gewählt, um funktionalisierte PPX-Fasern zu erzeugen. Als potentielle Templatmaterialien der elektrogesponnenen Fasern kommen Polyethylenoxid (PEO), Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) in Frage. Diese werden anschließend strukturgetreu in einer CVD-Anlage mit alkinfunktionalisiertem PPX beschichtet. Das Templatpolymer wird entfernt und anschließend ein azidfunktionalisierter Katalysator (Synthese und Anknüpfung im AK Studer) durch Klick-Chemie immobilisiert. In einer Modellreaktion wird das Material anschließend auf seine Reaktivität und Wiederverwendbarkeit untersucht.

Im zweiten Teil (Konzept C) sollen beide Konzepte (A und B) vereint werden und sowohl auf der Faseroberfläche als auch im Faserinnenraum Reaktionen durchgeführt werden. Im günstigsten Fall verspricht dieses Konzept die Durchführung sequentieller oder orthogonaler Reaktionen mit wiederverwendbaren Katalysatoren.

4 Grundlagen und Überblick

4.1 Benennung der [2.2]Paracyclophane

Der IUPAC-Name von [2.2]Paracyclophan ist Tricyclo[8.2.2.2^{4,7}]hexadeca-4,6,10,12,13,15-hexaen. Dies ist für die Beschreibung im Text sehr unhandlich, sodass in dieser Arbeit auf die Nomenklatur der „Phane“ zurückgegriffen wird.^[31] Allgemein wird diese angewendet für Aromaten, die über meist aliphatische Atome verbrückt sind. Der Begriff „Cyclophan“ hat sich hierbei für Verbindungen eingebürgert, die mindestens zwei Benzolringe besitzen und über mindestens zwei aliphatische Brücken verknüpft sind. Hierbei signalisieren die vor den Namen „Cyclophan“ gestellten Klammern, über wie viele Atome eine Verbrückung stattfindet. Die Silbe „para“ drückt aus, dass eine 1,4-Verbrückung vorliegt. Historisch wurde diese Bezeichnung erstmals 1951 von Cram und Steinberg verwendet.^[6]

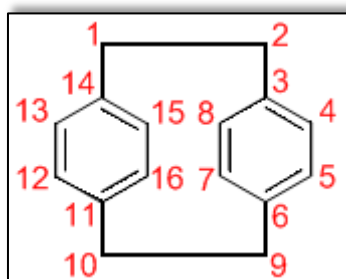


Abbildung 11. Verwendete Nummerierung der [2.2]Paracyclophane.

Die Nummerierung der Kohlenstoffatome eines [2.2]Paracyclophanmoleküls ist in der Literatur nicht eindeutig. In dieser Arbeit wird die in Abbildung 11 dargestellte Nummerierung gewählt.

4.2 Möglichkeiten der Herstellung von Poly(*p*-xylylen)en

Die Herstellung von PPX kann zunächst in zwei generell verschiedene Methoden unterteilt werden: die Gasphasenabscheidung und Herstellung über nasschemische Methoden. Die unterschiedlichen Edukte und Reaktionsbedingungen werden im Folgenden erläutert.

4.2.1 Nutzung der Gasphasenabscheidung

Die erste Darstellung von PPX aus der Gasphase gelingt 1947 Szwarc, der Abbauprodukte von *p*-Xylol untersucht und dabei zufällig das Polymer herstellte.^[3] Durch diesen Prozess gelang es, PPX mit einer Ausbeute von maximal 25% herzustellen. Wegen der hohen Temperaturen ist die Bildung von Nebenprodukten jedoch sehr groß, sodass das Interesse an dieser Methode sehr gering war und ist. 1966 gelingt es Gorham eine Herstellungsmethode zu erfinden, die bis heute als industrielle Herstellungsmethode für PPX genutzt wird.^[2] Ausgehend von [2.2]Paracyclophan gelingt die (nahezu) quantitative Bildung von dünnen PPX-Polymerfilmen auf verschiedensten

Substraten (Metalle, Kunststoffe, Keramiken, Silizium, Glas). Spätere Arbeiten versuchen, die Nutzung von α,α' -Dihalogен-*p*-xylolen, Estern des α,α' -Dihydroxy-*p*-xylols oder α,α' -Dialkoxy- bzw. Aryloxy-*p*-xylolen zu etablieren. Vorteile dieser Methoden sind, dass die Edukte oft käuflich oder sehr einfach zugänglich sind und somit ohne viel Synthesaufwand funktionelle Gruppen in das Polymer eingeführt werden können. Jedoch sind die Ausbeuten oft gering, und es entstehen Filme mit einem hohen Anteil an Nebenprodukten, sodass sich diese Herstellungsmethoden nicht durchgesetzt haben.^[32, 33]

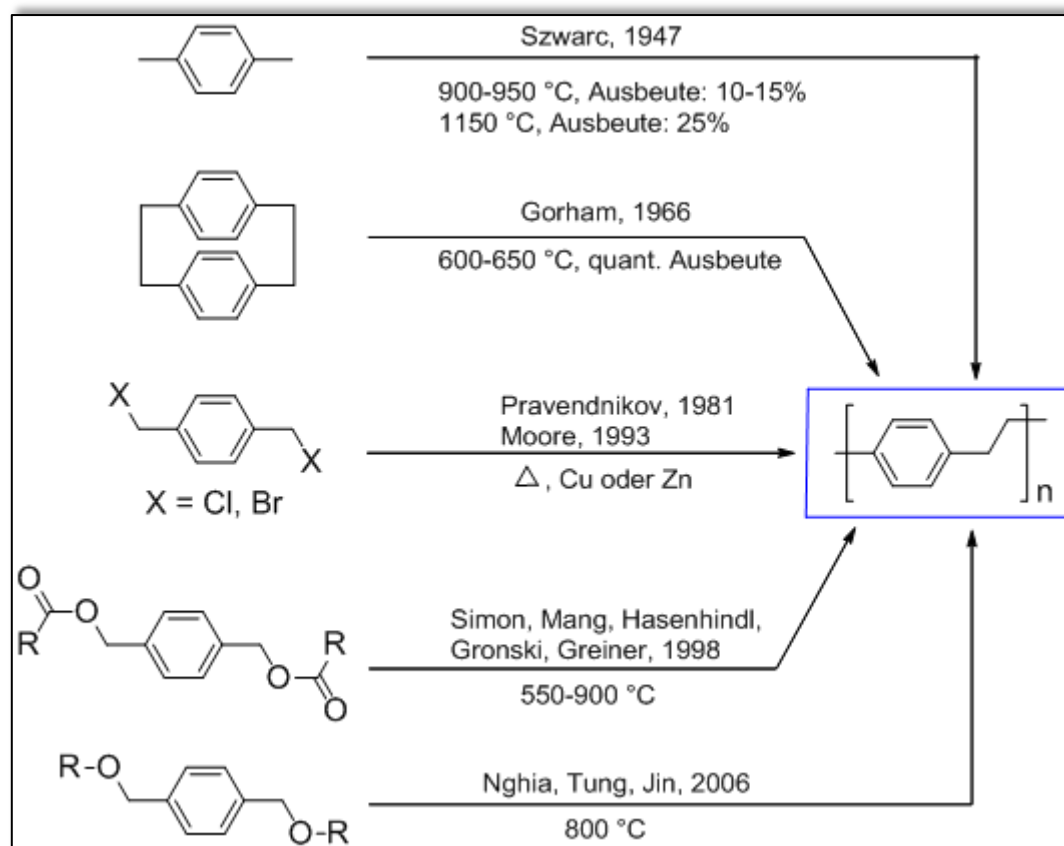


Abbildung 12. Darstellungsmethoden für Poly(*p*-xylylen) mit Hilfe der Gasphasenabscheidung.

4.2.2 Nutzung nasschemischer Verfahren

Die Synthese von PPX kann auch in Lösung durchgeführt werden. Die bekanntesten Verfahren sind die Wurtz-Kupplung, die Hoffmann-Reaktion und die Gilch-Polymerisation. Die Vorteile der nasschemischen Verfahren sind die Möglichkeit der einfachen Copolymerisation, die einfache Herstellung von funktionalisierten PPX und die gute Verarbeitungsmöglichkeit der meist löslichen Produkte.

Das wohl bekannteste nasschemische Verfahren, die Gilch-Polymerisation, nutzt eine starke Base (z.B. KO^tBu), die eine 1,6-Dehydrohalogenierung von α -Chlor-*p*-xylol(derivaten) auslöst.^[16] Das gebildete reaktive *p*-Chinodimethan polymerisiert anschließend in Lösung. Anders als in der Gasphase sind bei dieser Reaktionsführung Abbruch- und Übertragungsreaktionen viel wahrscheinlicher und führen zu niedrigeren Molekulargewichten als bei der Gasphasenab-

scheidung. Wichtige Parameter bei der Durchführung der Gilch-Polymerisation sind das Lösungsmittel und die gewählte Base sowie die Reaktionstemperatur und die Konzentration des Eduktes. Hohe Ausbeuten werden oft mit unpolaren Lösungsmitteln erzielt. Der Einsatz von α,α' -Chlor-*p*-xylol(derivaten) bietet die Möglichkeit, ebenfalls Poly(*p*-phenylenvinylen) (PPV) herzustellen.

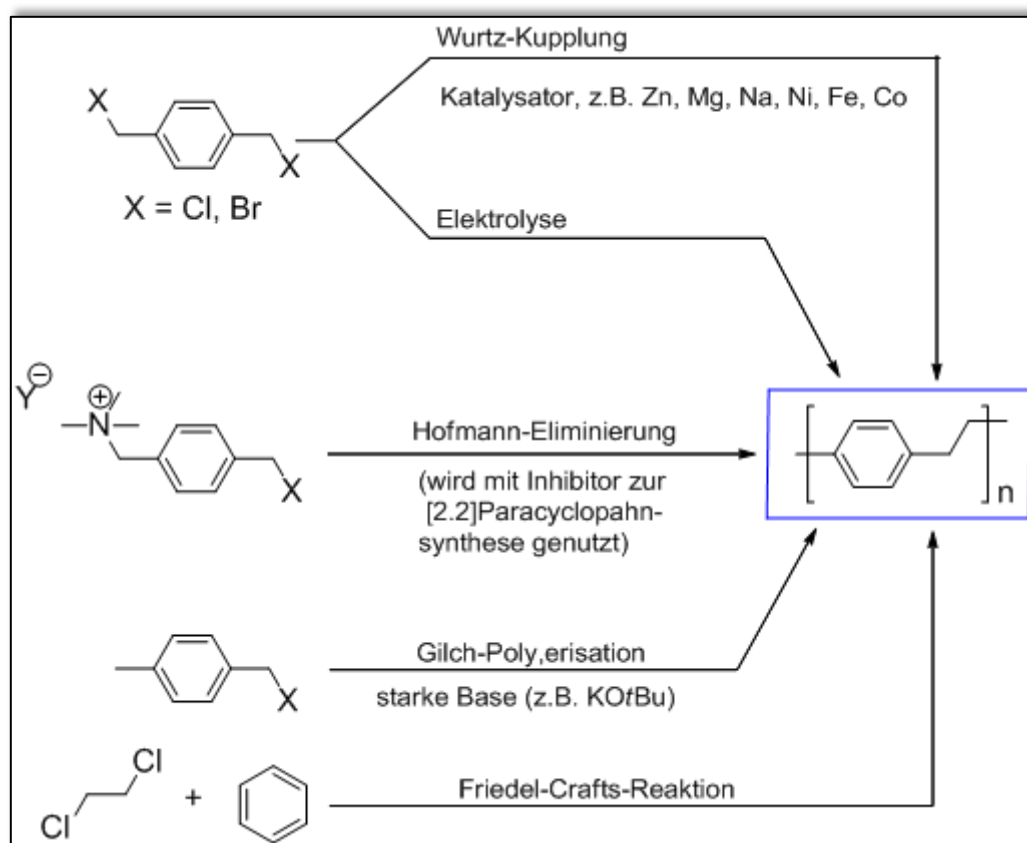


Abbildung 13. Herstellung von Poly(*p*-xylylen) mit Hilfe von nasschemischen Verfahren.

Der Einsatz von α,α' -Halogen-*p*-xylol(derivaten) als Edukt ermöglicht die Herstellung von PPX durch Elektrolyse oder durch eine metallkatalysierte Kupplungsreaktion (Wurtz-Typ).^[15, 34] Die vergleichsweise tiefen Temperaturen der Kupplungsreaktionen begrenzen wegen der Unlöslichkeit des Polymers das Molekulargewicht.

Die Herstellung von PPX aus *p*-Methylbenzylammoniumsalzen wurde von Winberg und Fawcett durchgeführt.^[35] Bekannt ist diese Methode jedoch für die Herstellung von [2.2]Paracyclophan, indem ein polymerisationsverhindernder Inhibitor (Radikalfänger) zugesetzt wird. Diese Präkursoren können anschließend im Gorham-Verfahren genutzt werden, um PPX herzustellen.^[36]

4.3 Mechanismus der Polymerisation im Gasphasenabscheidungsprozess

Seit der Entdeckung von Poly(*p*-xylylen) 1947 durch Szwarc und der anschließenden Anwendung des Gasphasenabscheidungsprozesses zur quantitativen Umsetzung von [2.2]Paracyclophan 1966 durch Gorham ist der Mechanismus der PPX-Polymerisation Gegenstand der Forschung.^[2, 3, 8, 37, 38] Begründet ist dieses große theoretische Interesse in einer außergewöhnlichen Polymerisationsmethode, die heterogen ohne Katalysator oder Lösungsmittel und ohne Terminierungsschritt stattfindet.

Der CVD Prozess besteht aus drei Teilschritten: Zunächst wird [2.2]Paracyclophan verdampft, im nächsten Schritt wird das Molekül bei Temperaturen zwischen 600 bis 700 °C gespalten, und es kommt zur Bildung von reaktiven Intermediaten. Diese polymerisieren anschließend im letzten Schritt auf der Oberfläche verschiedener Substrate (≤ 30 °C) (s. Einleitung, Abbildung 2).

Es stellen sich nun folgende Fragen:

- 1) Was sind die reaktiven Intermediate in der Gasphase?
- 2) Wie werden sie gebildet?
- 3) Welche elektronische Struktur besitzen sie?
- 4) Wie findet die Polymerisation auf dem Substrat statt?

Im Folgenden wird versucht, diese Fragen anhand von vorhandener Literatur zu beantworten, bzw. experimentelle Daten der Autoren und theoretische Berechnungen und Modelle zu vergleichen und zu diskutieren.

Die Grundlage der Aufklärung des Mechanismus bildet die theoretische Betrachtung des möglichen Intermediates *p*-Chinodimethan mit einem chinoiden Singulett-Grundzustand und einem angeregten Triplett-Zustand mit einer diradikalischen Struktur.^[39] Diese radikalische, reaktive Zwischenstufe kann indirekt durch zwei verschiedene CVD-Versuche verifiziert werden. Zum einen wird durch die Einleitung von Iod in die Gasphase während des Pyrolyseprozesses Diiod-*p*-xylol erzeugt.^[4, 40]

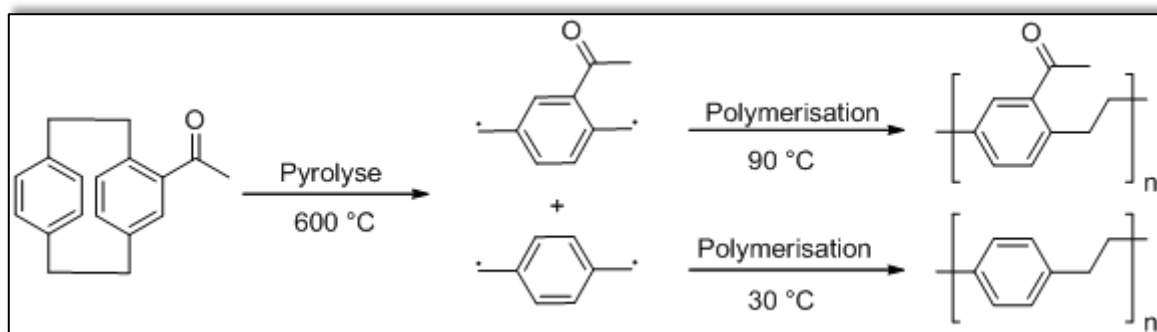


Abbildung 14. Temperaturkontrollierte Abscheidung von Poly(acetyl-*p*-xylylen) und Poly(*p*-xylylen) aus 4-Acetyl[2.2]paracyclophan.

Zum anderen wird durch einen monofunktionalisierten Präkursor (4-Acetyl[2.2]paracyclophan) nachgewiesen, dass zwei bei unterschiedlichen Temperaturen gehaltene Substrate die Abscheidung von zwei verschiedenen Polymeren begünstigen (s. Abbildung 14). Bei 90 °C Abscheidungstemperatur polymerisiert das Poly(acetyl-*p*-xylylen), während bei 25 °C Abscheidungstemperatur das unfunktionalisierte PPX gebildet wird.^[2]

Dieser Versuch zeigt indirekt, dass beide Ethylbrücken des [2.2]Paracyclophanmoleküls gespalten werden. In einer IR-Studie von Schaefgen wird die Pyrolyse von *p*-Xylol untersucht und erste direkte Hinweise für das vorhandene *p*-Xylol-Diradikal gefunden.^[41]

In Abfangreaktionen mit Stickstoffmonoxid kann gezeigt werden, dass diese Bindungsspaltungen im [2.2]Paracyclophanmolekül nicht simultan erfolgen, sondern zunächst das Dimer-Diradikal als nicht stabiles Zwischenprodukt entsteht.^[42]

Mit Hilfe von massenspektrometrischen Untersuchungen gelingt es, direkt das *p*-Xylol-Diradikal während der Pyrolyse nachzuweisen. Es wird festgestellt, dass die Spaltung des [2.2]Paracyclophans von der Aufenthaltsdauer des Moleküls in der Pyrolysezone abhängt, die Spaltung bei einer Temperatur von 385 °C einsetzt und ab 565 °C quantitativ ist. Frühere Untersuchungen von Gorham werden somit bestätigt.^[2, 43]

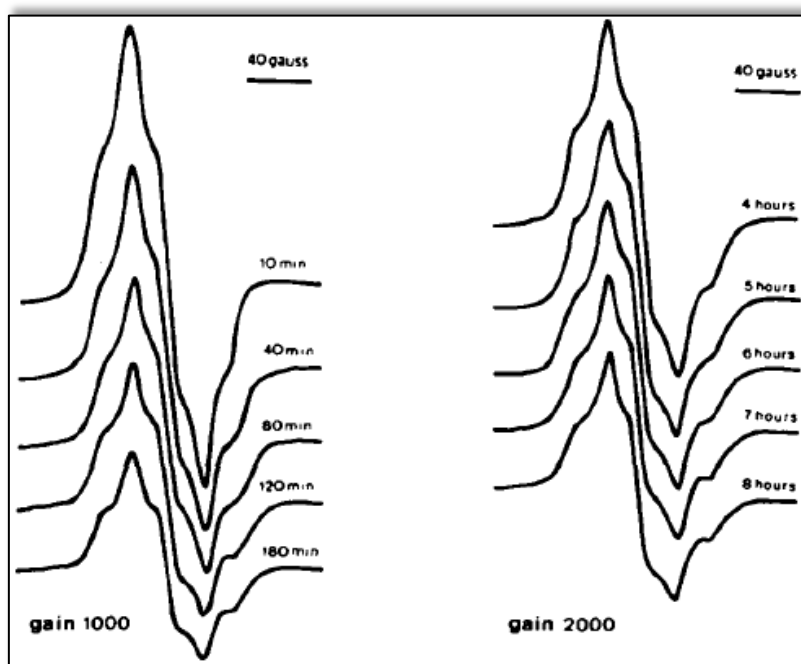


Abbildung 15. Abklingen des EPR-Signals einer Poly(chlor-*p*-xylylen) Filmprobe nach der Abscheidung und nach Lagerung unter Vakuum für 40 min bis 8 Stunden.^[25]

Durch EPR-Spektroskopie gelang der Nachweis von ungepaarten Elektronen in Parylene N- und Parylene C-Filmen nach der Abscheidung. Die Konzentration von ungepaarten Elektronen wurde zum einen genutzt, um mittlere Molekulargewichte abzuschätzen. Hierbei wurden Werte von 250.000-400.000 Da^[2] sowie Werte von weit über 1.000.000 Da^[25] angegeben. Die errech-

neten Werte dienen als grober Richtwert, denn die gefundene Elektronenspinanzahl wird durch Integration des EPR-Signals bestimmt, was bei einer starken Hyperfeinaufspaltung schwierig ist. Die Auswertung erfolgt gegenüber einer Referenzsubstanz.

Über den qualitativen Vergleich von EPR-Spektren direkt nach der Abscheidung und nach Lagerung lässt sich folgern, dass die Anzahl der freien Elektronen mit der Zeit abnimmt (Abbildung 15). Im Vergleich zu Inertgasatmosphäre geschieht der Abbau an Luft schneller. Das EPR-Signal ändert an Luft ebenfalls seine Form (Hyperfeinstruktur), was mit der Anlagerung von Sauerstoff und Ausbildung des Peroxid-Radikals begründet wird.^[25] Die lange Lebensdauer der Radikale im Parylene C-Film von einigen Monaten wird damit erklärt, dass während des Kettenwachstums reaktive Kettenenden in den Film eingelagert werden. Die Diffusion von Monomeren zum Kettenende läuft gegen null, sodass diese auch nach der Beendigung der Reaktion zur Verfügung stehen und wegen der hohen Barriereigenschaften des Polymers auch für Luftsauerstoff nur schlecht zugänglich sind.

Versuche an ultradünnen PPX-Filmen haben gezeigt, dass Radikale an der Filmoberfläche sofort mit Sauerstoff oder wässriger Ammoniumsulfidlösung reagieren und mit Hilfe dieser Methode eine Oberflächenfunktionalisierung durchgeführt werden kann.^[44] Es wird vermutet, dass durch Tempern frisch abgeschiedener PPX-Filme eine „Nachpolymerisation“ eingeleitet werden kann, die durch Rekombination von Radikalkettenenden zur nachträglichen Erhöhung des Molekulargewichtes führt.^[25, 44]

Abbildung 16 zeigt ein Energiediagramm der gebildeten Intermediate während des Pyrolyseprozesses. Die experimentellen sowie die berechneten Daten zeigen, dass bei der [2.2]Paracyclophanspaltung zunächst ein Dimer-Diradikal gebildet wird, das in einem weiteren Schritt in das reaktive *p*-Chinodimethan gespalten wird und als aktive Spezies bei der Polymerisation auftritt. Bis zu diesem Schritt gilt der Mechanismus als gesichert, denn auch bei Isomerisierungsversuchen von substituierten [2.2]Paracyclophanen ist nur eine radikalische Zwischenstufe mit gemessenen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten konsistent.^[38, 42]

Der zweite polymerisationeinleitende Schritt ist die Dimerisierung zweier *p*-Chinodimethanradikale. Eine weitere Addition führt zu der Bildung eines Trimers.

Umstritten ist derzeit noch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Initiierung der anschließenden Polymerisation. Im Fall A (schwarz, Czaplewski, 2010) ist die Dimerisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, und die Addition weiterer Monomere weist eine sehr geringe Reaktionsbarriere auf (Abbildung 16). Diese Ergebnisse wurden aus der DFT-Theorie und semiempirischen quantenmechanischen Berechnungen gewonnen. Für Fall B (rot, Beach, 1978) ist kein Energiegewinn mit der Rekombination zweier *p*-Chinodimethaneinheiten verbunden. Erst die Bildung eines Trimer-Diradikals, mit geringerer Energie als die der drei Monomere

leitet die Polymerisation ein (Abbildung 16). Die Grundlagen dieser Ergebnisse liefern kinetische Modelle sowie die Aktivierungsenergie des Kettenwachstums, die aus Experimenten in Lösung gewonnen wurden.^[45, 46] In Frage gestellt wurden diese Ergebnisse 1978 wiederum von Szwarc, der von dem Dimer-Diradikal als initiiierende Spezies ausgeht und die Verwendung der Aktivierungsenergie für Reaktionen in Lösung für den CVD-Prozess nicht für gerechtfertigt hält.^[37]

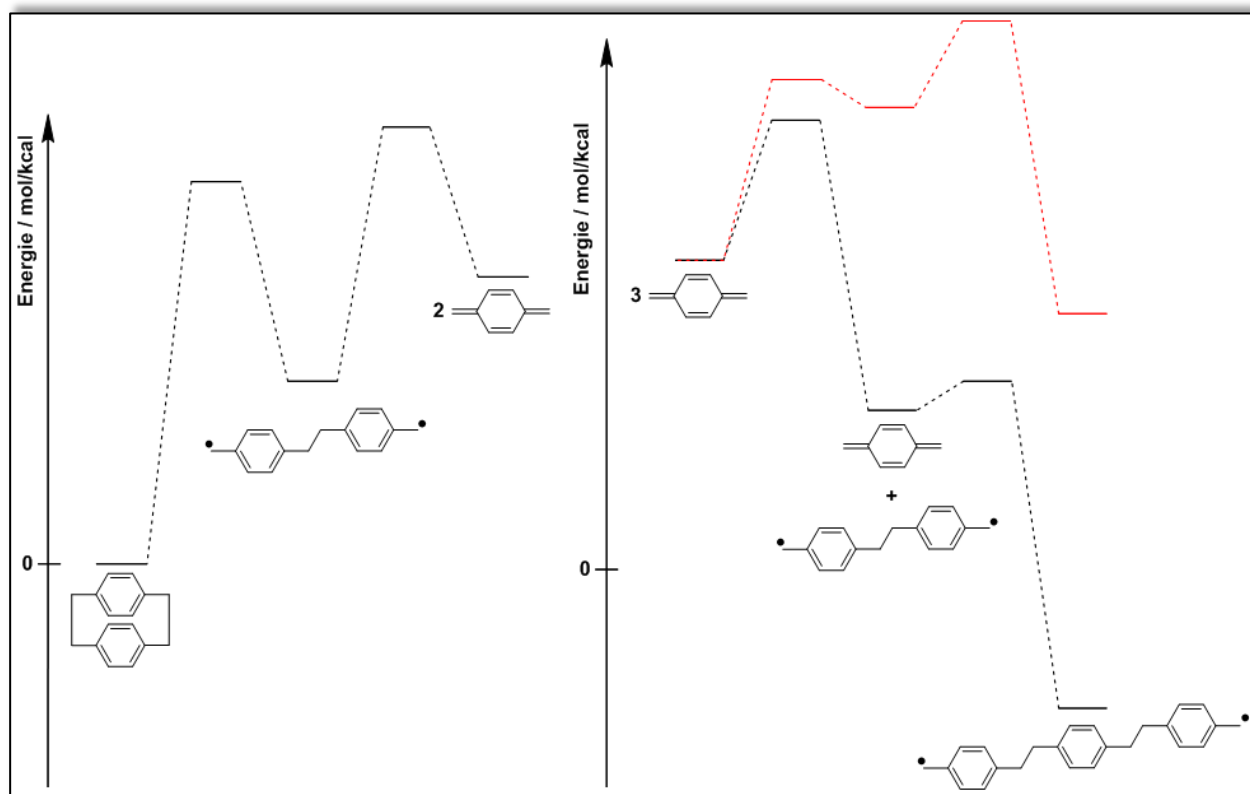


Abbildung 16. Energiediagramm für Intermediate während der PPX-Polymerisation im CVD-Prozess. links: Spaltung des [2.2]Paracyclophanmoleküls zum reaktiven *p*-Chinodimethan. rechts: Darstellung der Initiierung und des ersten Kettenwachstumsschrittes (schwarz: theoretische Berechnung 2010^[38], rot: Berechnung und experimentelle Daten 1978^[45])

In einer Veröffentlichung von 1995 wird die Filmdicke an verschiedenen Positionen in einer röhrenförmigen Abscheidungskammer experimentell untersucht und die Ergebnisse mit verschiedenen Initiierungsmodellen verglichen; hierbei geht man von einem linearen Druckgefälle innerhalb der Apparatur und somit innerhalb der Abscheidungskammer aus. Das Ergebnis für eine Parylene N und Parylene C Abscheidung liefert hierbei ein Trimer als wahrscheinlichste initiierende Spezies. Für Parylene D (zwei Chloratome pro Repetiereinheit) wird ein Tetramer als initiierende Spezies postuliert, was mit der Deaktivierung des Diradikals durch die Chloratome begründet wird.^[47]

Weitere Modelle befassen sich mit der Abscheidung des Polymers. Hierbei werden zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall wird bei sehr tiefen Temperaturen hergeleitet, dass eine Reaktion

aus der Festphase stattfindet, da schon das Monomer als Feststoff abgeschieden wird. In Fall B kondensiert das Molekül auf dem Substrat und es findet eine Polymerisation aus der flüssigen Phase statt. Wird die kinetische Gastheorie auf diesen Fall bezogen, so wird durchschnittlich nur jedes hundertste bis tausendste Molekül an der Oberfläche kondensiert, sodass ein dynamisches Gleichgewicht entsteht, das durch die Diffusion des Monomers zum reaktiven Kettenende bestimmt wird.

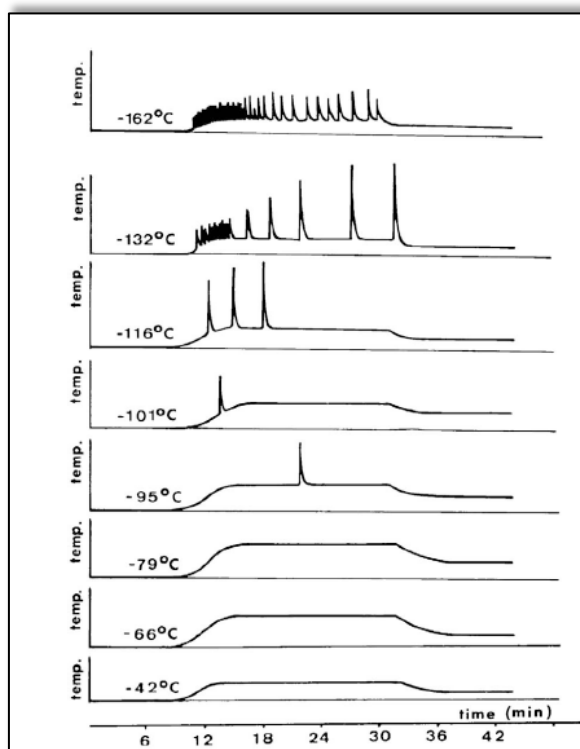


Abbildung 17. Temperaturentwicklung bei der Polymerisation von Parylene C auf unterschiedlich gekühlten Oberflächen.^[8]

Eine Interpretation dieser beiden Fälle ermöglichen auf einem sehr empfindlichen Thermoelement durchgeführte Abscheidungsreaktionen (Abbildung 17). Für beide Fälle wird über den gesamten Temperaturbereich eine Aufheizung des Thermoelements beobachtet, die während der Abscheidung konstant bleibt (Kühlung, Verflüssigung des Monomers sowie Polymerisation), jedoch bei niedrigeren Temperaturen insgesamt geringer ist. Bei Temperaturen deutlich unter dem Festpunkt des Monomers (Parylene C: $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$) werden zusätzlich Temperaturpeaks (Spikes) gemessen, die mit sinkender Temperatur an Zahl zunehmen (Abbildung 17).^[48] Es wird davon ausgegangen, dass bei jedem Spike eine spontane Festphasenpolymerisation stattfindet. Neben der Änderung der Transparenz und Ausdehnung des Polymerfilms während dieser Spikes kann ebenfalls eine lamellare Form oder eine lineare Perforation des gebildeten Films durch SEM-Aufnahmen festgestellt werden, was diese Interpretation der Ergebnisse bekräftigt. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse findet sich in einem Übersichtsartikel von Gazicki-Lipman von 2007.^[8]

Geht man nun davon aus, dass die Polymerisation bei Temperaturen über dem Festpunkt des Monomers stattfindet, so können erneut unterschiedliche Modelle herangezogen werden, die entweder eine Polymerisation nur an der Oberfläche oder eine Polymerisation an der Oberfläche sowie eine Diffusion in den Polymerfilm annehmen.^[8, 49]

Weitere Arbeiten von Wunderlich, Kubo, Iwamoto, Treiber und Demirel untersuchen ebenfalls die Kristallisation des Polymers während der Abscheidung sowie Oberflächenstrukturierungen bei verschiedenen Abscheidungswinkeln; dies wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter erläutert oder diskutiert.^[24, 37, 50, 51, 52]

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass bei der CVD-Polymerisation das *p*-Xylo-Diradikal als aktive Spezies auftritt. Die Polymerisation weist die Initiierung und das Kettenwachstum als Teilschritte auf. Anders als bei der freien radikalischen Polymerisation gibt es jedoch keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen, sodass diese Polymerisation einen lebenden Charakter besitzt. Abschätzungen zum Molekulargewicht, hauptsächlich durch ESR-Spektroskopie, gehen von mittleren Molmassen zwischen 250.000 und 1.000.000 g·mol⁻¹ aus. Bisher nicht geklärt ist, welche Spezies die eigentliche Polymerisation einleitet. Hierfür kommen, begründet durch verschiedene Reaktionsmodelle, das Dimer oder das Trimer des *p*-Xylo-Diradikals in Frage. Die Polymerisation läuft diffusionskontrolliert ab, wobei aktive Kettenenden im Polymerfilm verbleiben, da sie durch Diffusion nur noch sehr schwer zugänglich sind, während an der Oberfläche weiterhin die Polymerisation stattfindet. Die Stabilität der im Film inkorporierten Elektronen konnte mit ESR-Messungen untersucht werden, und der Nachweis von Radikalen gelang auch noch nach Lagerung von mehreren Monaten. Eine effektive Methode zur Reduktion von freien Elektronen bietet das Tempern. Hierbei wird angenommen, dass es zur Rekombination von Makromolekülen kommt, die Anzahl der freien Radikale also unter Zunahme des Molekulargewichtes abnimmt.

4.4 Eigenschaften und Anwendungen von Poly(*p*-xylylen)

Die Herstellungsmethode von kommerziellen Poly(*p*-xylylen)en wird bereits in der Einleitung beschrieben. In diesem Kapitel werden die kurz erwähnten Eigenschaften und Anwendungsgebiete von kommerziellen PPX noch einmal vertieft, wobei hauptsächlich auf Informationen von Herstellerfirmen (Specialty Coating Systems, Kisco, Plasma Parylene Systems, Parylene Engineering, Parylene Coating Services, Para Tech Coating, Advanced Coating) zurückgegriffen wird.

Die Anwendungsgebiete von PPX umfassen die Elektronik, Medizintechnik, Konservierung, Schutzummantelung, sowie Luft- und Raumfahrt, wobei die Parylene immer als dünne, konforme, transparente und defektfreie Kunststoffbeschichtung mit hoher chemischer und thermischer Resistenz durch die Gasphasenabscheidung aufgebracht werden.^[7, 9, 10, 53-55] Besonders vorteil-

haft ist es, dass auch geometrisch anspruchsvolle Bauteile strukturgetreu beschichtet werden können. Die Eindringtiefe in Abhängigkeit des Durchmessers ist in Abbildung 18 gezeigt.^[8, 56]

Die guten Barriereigenschaften von Parylen macht man sich beim Einsatz dieser als Beschichtung von Dichtungen, Filtern, Membranen und Ventilen zunutze. Ihre Wirkung als „trockenes Schmiermittel“ (Verringerung von Reibung) wird vor allem bei Führungsdrähten für Katheter genutzt. Die hohe UV-Stabilität, Transparenz und Abriebfestigkeit macht man sich bei der Beschichtung von LEDs zunutze.^[54] Elastomere (z.B. Handytastaturen) oder historische Funde^[54] (z.B. Bücher) bedürfen einem Schutz vor Umwelteinflüssen (z.B. Feuchtigkeit, UV-Strahlung, Pilzbefall, korrosive Umgebung), einer Stabilisierung ihrer Strukturen und einer verbesserten Abriebfestigkeit, die eine dünne PPX-Schutzschicht zu leisten vermag. Beschichtete elektronische Bauteile wie Sensoren oder Metallstrukturen auf Platinen^[28] erhalten einen Schutz gegen Korrosion. Parylene wirken als Isolatorschicht besonders auch bei Kernen, Spulen und Magneten.^[53] Biomedizinische Schläuche oder Katheter erhalten durch eine Parylene-Beschichtung eine bessere Biostabilität und Biokompatibilität. Insbesondere notwendig ist diese Ausstattung bei Langzeitimplantaten wie Stents, Defibrillatoren oder Herzschrittmachern.^[53]

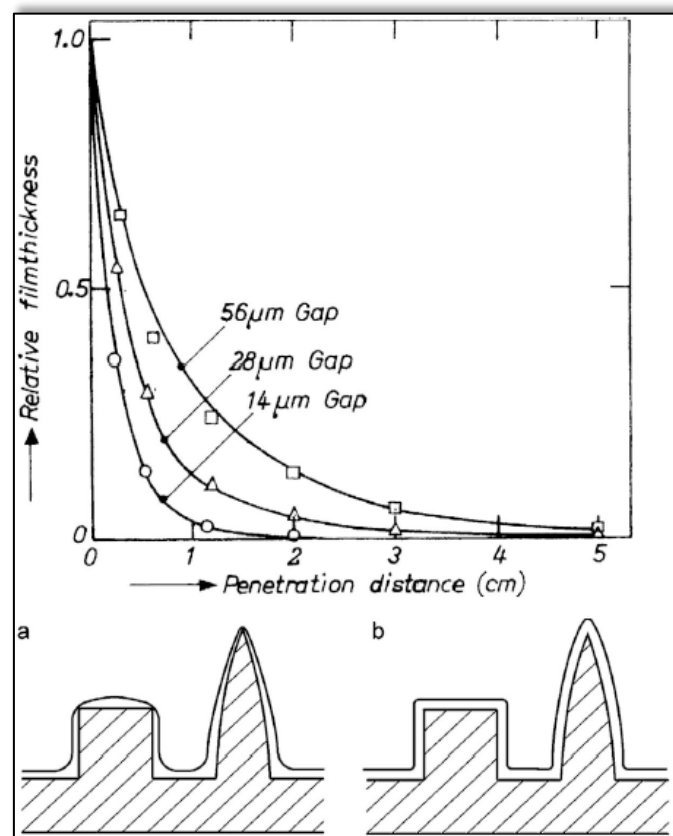


Abbildung 18. Eindringtiefe von Parylene N in dünne Röhren und daraus resultierende strukturgetreue Beschichtung (b) und Beschichtung wie, sie mit lösungsmittelbasierten Beschichtungsverfahren erreicht werden (a).^[8]

Die aktuelle Forschung zielt auf eine Verwendung von Parylenen besonderes für Lab-on-a-Chip-Anwendungen, MEMS, weiteren Miniaturisierungen von elektronischen Bauteilen oder den Einsatz in der Biomedizin ab.^[57]

4.5 Herstellung modifizierter Poly(*p*-xylylen)e durch Gasphasenabscheidung

Für die Modifizierung von PPX sind mehrere Methoden denkbar, zur besseren Übersicht wird zunächst in Oberflächenmodifikation und Modifikation in Masse unterschieden. Hierbei wird die Oberflächenmodifikation gegliedert in chemische Modifikation, Modifikation durch Plasmabehandlung, Erzeugung von Graftcopolymeren und Variation der Abscheidungsart. Allein die Variation der Abscheidungsart bietet hierbei die Möglichkeit, während des Prozesses Einfluss auf die Filmeigenschaften zu nehmen. Die anderen genannten Methoden werden nach der abgeschlossenen Filmherstellung genutzt.

Für die Modifikation in Masse wird unterschieden in Pyrolyse funktionalisierter [2.2]Paracyclophane zum Erzeugen reaktiver Oberflächen und Copolymerisation, wobei mit [2.2]Paracyclophanderivaten oder mit vinylischen Comonomeren gearbeitet werden kann.

Eine weitere Klasse bieten die Kompositmaterialien als Kombination von Metall, Dendrimer oder Biomolekül mit Poly(*p*-xylylen).

4.5.1 Oberflächenmodifikation

Eine Möglichkeit die Polymeroberfläche zu funktionalisieren besteht darin, durch nasschemische Behandlung eine Funktionalisierung zu erzeugen. Dabei bestimmen die Löslichkeit oder das Quellverhalten sowie die Reaktionsdauer die Eindringtiefe der Reaktionslösung in den Polymerfilm. Für PPX sind beispielsweise die Ausstattung mit Sulfonsäure- oder Aminomethylgruppen bekannt.^[13] Allerdings benutzt man bei diesen Methoden oftmals sehr drastische Reaktionsbedingungen. Durch Reduktion eines trifluoracetylfunktionalisierten nanostrukturierten PPX-Films und anschließender Umsetzung mit einem Silan gelang es, superhydrophobe PPX-Schichten zu erzeugen.^[51] Eine Behandlung von etwa 30 Å dicken PPX-Filmen mit Ammoniumsulfidlösung führte zur einer drastischen Abnahme des Kontaktwinkels (bis auf ca. 10°). Diese hydrophilen PPX-Filme besitzen durch die chemische Behandlung auf ihrer Oberfläche Hydroxylgruppen.^[44] Eine Auflistung der durch nasschemische Verfahren erzeugten Gruppen findet sich in Tabelle 59.

Eine weitere Methode der Oberflächenbehandlung, ohne komplette Zerstörung der PPX-Beschichtung, bietet die Plasmabehandlung. Schon 1980 wurde eine Absenkung des Kontaktwinkels sowie eine erhöhte Adhäsion beobachtet.^[12] Eine Studie von 1999 zeigt, dass mit diesem Verfahren eine bessere Blutkompatibilität von Implantatmaterialien (z.B. Stents) erreicht werden kann. Auch die lokale komplette Entfernung der PPX-Schichten (Mikrostrukturierung)

kann von Interesse für mikroelektro-mechanische Elemente (MEMS) oder „Lab-on-a-Chip“-Systeme sein.^[58]

Eine weitere Art der Oberflächenmodifikation bietet die „graft from“-Methode. Hierbei werden funktionelle Gruppen wie Brom- oder Hydroxylfunktionen an der PPX-Oberfläche dazu genutzt, eine Polymerisation mit einem Comonomer zu starten. Die Anpolymerisation von MMA an Poly(α -brom-*p*-xylylen) gelang mit Hilfe von ATRP. An Poly(α -chlor-*p*-xylylen) wurde in einer freien radikalischen Reaktion Tetraethylglycoldimethylacrylat anpolymerisiert. Allerdings wurden die genutzten Polymere durch Gilch-Polymerisation hergestellt.^[59] Die Umsetzung von 4-Hydroxymethyl[2.2]paracyclophan zu 4-Methyl(2-bromisobutyl[2.2]paracyclophan) und anschließende CVD-Polymerisation erzeugte ATRP-reaktive bromisobutyrat-Seitenketten auf der PPX-Oberfläche. Diese wurden genutzt, um (Oligoethylenglycol)methylethermethacrylat unter ATRP-Bedingungen (Cu(I)Br und Bipyridin) anzupolymerisieren. Durch vorhergehende Abdeckung mit einer Schablone während der Gasphasenabscheidung können mit dieser Methode gemusterte Oberflächen erstellt werden.^[60] Werden die Hydroxylfunktionen an Poly(hydroxymethyl-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen) durch Zusatz von Triethylaluminium und Benzylalkohol aktiviert, gelingt es, eine anionische, oberflächeninduzierte, ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton einzuleiten.^[61] Die Oberflächenfunktionalisierung von Parylene C mit einer ATRP-initiierenden Gruppe ermöglicht das Anpolymerisieren von Poly(*N*-isopropylacrylamid) auf die PPX-Oberfläche.^[62] Eine Arbeit von 2006 befasst sich ebenfalls mit der anionischen Ringöffnungsreaktion von ϵ -Caprolacton, wobei chlormethylmodifiziertes PPX genutzt wird. Ziel ist es, dieses Copolymer zu nutzen, um eine konstante Wirkstoffabgabe zu ermöglichen.^[63] Die Nutzung von PPX als Membran ohne weitere Modifizierung zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung wird in weiteren Publikationen diskutiert.^[64]

Die Abscheidung von PPX auf Flüssigkeitstropfen bei Raumtemperatur, ausgestattet mit reaktiven Doppel- und Dreifachbindungen (Monomere oder auch Oligomere), führte zu einer Oberflächenfunktionalisierung des PPX-Films an der Grenzfläche (s. Abbildung 19).^[65, 66] Hierbei wurden sowohl Fluorophore als auch 3-(8-Octenyl)thiophen immobilisiert. Im Fall der mit Thiopheneinheiten ausgestatteten Filme konnte eine Polykondensation mit 3-Octylthiophen angeschlossen werden.^[66] Ebenfalls ermöglicht diese Technik unreaktive Flüssigkeiten einzukapseln, ohne die Form des Tropfens zu beeinflussen.^[67]

Vorteil der genannten Methoden ist, dass die mechanischen Eigenschaften des Polymerfilms erhalten bleiben, während Eigenschaften wie Benetzbarkeit, Oberflächenbeschaffenheit, Biokompatibilität oder Adhäsion verändert werden können.

Eine direkte Möglichkeit der Mikrostrukturierung von PPX-Filmen bietet die sogenannte „oblique angle“-Technik (OAD), bei der der Präkursor in einem Winkel von 10 bis 15° zwischen Monomerfluss und Target abgeschieden wird. In diesem Verfahren entstehen auf glatten Flä-

chen durch Abschirmung Bereiche, in denen sich bevorzugt Monomer anlagert. Das führt zur Entstehung von röhrenförmig, nanostrukturierten, porösen PPX Filmen.^[51, 52, 68] Eine Rotation des Targets im gleichen Verfahren führt zu Entstehung von Helices im Polymerfilm (s. Abbildung 19).^[69, 70] Wird zusätzlich zur OAD-Technik ein strukturiertes Substrat (Si-Wafer mit Einkerbungen) verwendet, so gelingt es sogar isolierte PPX-Nanostäbchen und Helices zu erzeugen.^[70, 71] Diese neue Art von Beschichtung besitzen Potential als Antifoulingbeschichtungen, selbstreinigende Oberflächen oder biomimetische Oberflächen Anwendung zu finden.^[72]

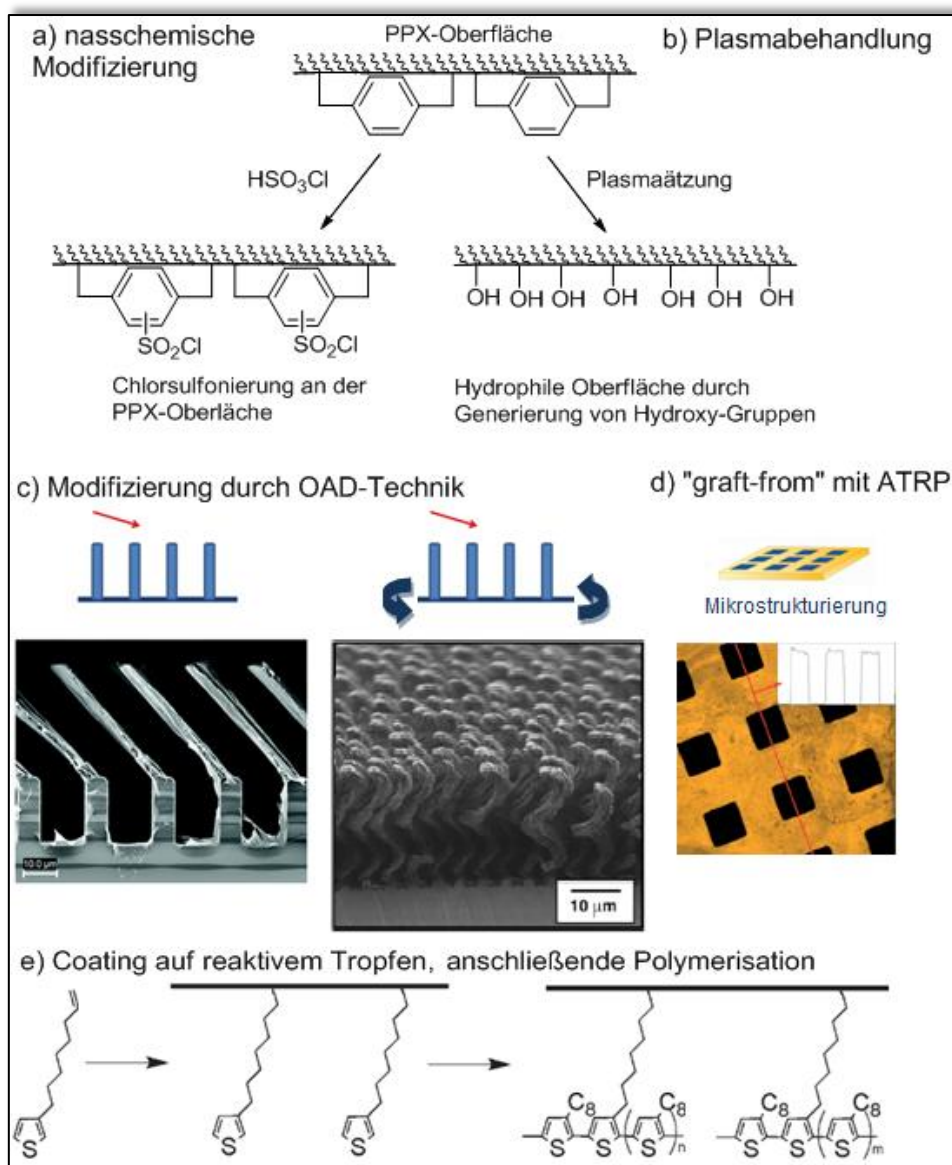


Abbildung 19. Möglichkeiten der (Oberflächen-)Modifikation an PPX-Filmen.^[60, 70, 71]

4.5.2 Funktionalisierung des gesamten Polymers

a) reaktive Polymere

Die Gruppe der reaktiven Polymeroberflächen ist geprägt von zahlreichen Veröffentlichungen aus dem Arbeitskreis Lahann (s. Abbildung 20). In allen Fällen werden unterschiedliche, meist durch monofunktionalisierte [2.2]Paracyclophane im CVD-Prozess hergestellte, PPX-Derivate

verwendet (Zusammenfassung s. Tabelle 58), die eine Funktionalisierung im gesamten Film besitzen. In einem weiteren Schritt werden mit Hilfe der funktionellen Gruppen an der Oberfläche Moleküle immobilisiert. Ziel dieser Arbeiten ist es, reaktive PPX-Filme in biomedizinischen Anwendungen zu etablieren. Sie besitzen hohes Potential, da sie auf nahezu allen Substraten bei Raumtemperatur aufgebracht werden können, die Schichten sehr dünn sind und bei guter Vorbehandlung keine Delamination stattfindet. Sie zeigen Biokompatibilität und -stabilität, Korrosionsschutz des Substrates, gute Abriebfestigkeit und erhöhen die Gleitfähigkeit („trockenes“ Schmiermittel).^[73] Nicht nur die Immobilisierung von Biomolekülen, sondern auch die Förderung von Zelladhäsion und -wachstum, sowie Einfluss auf Blut-Material-Wechselwirkungen (z.B. Thrombogenität) sind aktueller Forschungsgegenstand.^[73] Nachfolgend werden einige dieser Ansätze mit potentiellen Anwendungen erläutert.

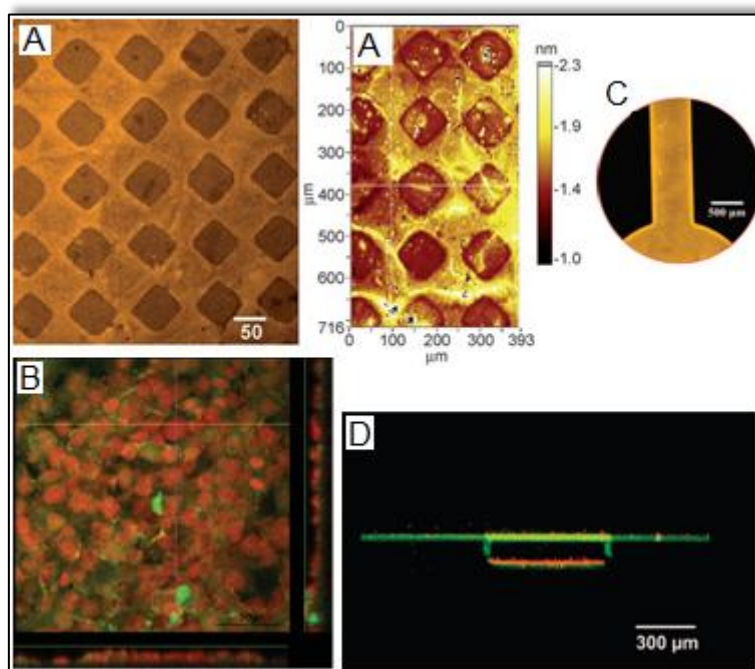


Abbildung 20. Beispiele für biofunktionalisierte reaktive PPX. A: Fluoreszenzaufnahme von lokal gebundenem Streptavidin und ellipsometrisch bestimmter Schichtdicke;^[30] B: Fibroblasten auf mikrostrukturierter PPX-Oberfläche (Konfokal-Laser-Mikroskopie);^[74] C: geschlossener Mikrokanal mit immobilisiertem Streptavidin;^[75] D: Fluoreszenzaufnahme eines Mikrokanals mit immobilisiertem Atto 655 (rot, auf Amino-Gruppe) und Streptavidin (grün, Aldehydgruppe).^[75]

Das erste Beispiel nutzt den guten Umsatz der „Klick“-Chemie, um auf Poly(ethinyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) azidfunktionalisierte r-Hirudin-Moleküle (Polypeptide) zu immobilisieren.^[30] Auch für Poly(2,3-dicarbonsäureanhydrido-*p*-xylylen) gelingt die direkte Anbindung von biologisch aktiven Molekülen über Hydroxy- oder Aminofunktionen. Für Poly(aminomethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) und Poly(hydroxymethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) ist eine Aktivierung mit Hexamethylen-diisocyanat notwendig, um eine Verknüpfung mit r-Hirudin zu erreichen.^[76] Poly(formyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) bietet die Möglichkeit einer Verknüpfung mit Hydrazinderivaten mit hohen

Umsätzen.^[77] Interessant wären diese Materialien, die schon in die Kategorie Hybridmaterialien fallen, um die Kompatibilität von Implantatmaterialien zu verbessern (Unterdrückung von Blutgerinnung, Wechselwirkung mit Blutplättchen). Kombiniert mit Verfahren wie Mikrokontaktdrucken, Musterung durch fotolithographische Prozesse nach dem CVD-Prozess oder Erzeugung von lokaler Beschichtung durch Schablonen, Stempel oder polymerisationshemmenden Oberflächen während des Polymerisationsprozesses, lassen sich gemusterte Oberflächen zur lokalen Anknüpfung von Biomolekülen erzeugen.^[57] Je nach Technik können dabei Muster im Mikrometer- bis Submikrometer- und in Ausnahmen kleiner als 10 µm-Bereich zu erzeugt werden.^[57]

Ebenso gelingt es durch die sogenannte SAB-Methode (solventless adhesive bonding) zwei Polymerschichten (Poly(aminomethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) und Poly(formyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) durch Tempern (140 °C, 3 h) kovalent aneinander zu binden. Ausnutzen kann man das beispielsweise, um Mikrokanäle zu erzeugen (s. Abbildung 20). Zusätzlich weisen diese Mikrokanäle an ihrer Innenseite zwei unterschiedliche Oberflächen auf, sodass gezielt unterschiedliche Biomoleküle immobilisiert werden können.^[75]

Einige Veröffentlichungen aus dem Arbeitskreis Demirel befassen sich mit Zelladhäsion auf mikroporösen PPX-Filmen.^[74] Ein guter Überblick über PPX für potentielle biomedizinische Anwendungen findet sich in mehreren Übersichtsartikeln aus den Jahren 2010 und 2011.^[57, 73, 78, 79]

b) Copolymere

PPX-Copolymere aus [2.2]Paracyclophanen sind schon seit den 60er Jahren bekannt und wurden zuerst von Gorham untersucht.^[80] In seinem Versuchsaufbau wurden beide Präkursoren, auch monofunktionalisierte, noch bei der gleichen Temperatur verdampft und die Polymerisation durch die Abscheidungstemperatur kontrolliert. Dieser Prozess ermöglichte es, je nach Temperatureinstellung unterschiedliche Copolymerzusammensetzungen zu erhalten. So konnte das Copolymer Poly(chlor-*p*-xylylen-co-butyl-*p*-xylylen) mit Anteilen der butylfunktionalisierten Repetiereinheit von 5-20% erhalten werden.^[80] Die Ausbeuten waren jedoch nicht quantitativ, da ein großer Anteil des Monomers nicht in den temperierten, sondern in den bei Raumtemperatur gehaltenen Zonen polymerisierte. Ebenfalls ist diese Methode begrenzt auf Präkursoren mit ähnlichen Verdampfungstemperaturen, da nur so eine homogene Verteilung im Polymerfilm erreicht werden kann. Für die CVD-Beschichtung mit monofunktionalisierten PPX werden Verteilungen der Copolymere 1:1 erwartet. Nur in wenigen Veröffentlichungen wird darauf hingewiesen, dass je nach Abscheidungstemperatur und Geometrie der Abscheidungskammer auch unterschiedliche Copolymer-Zusammensetzungen entstehen können, bzw. deuten Elementaranalysen oder XPS-Messungen auf eine von 1:1 abweichende Copolymerzusammensetzung hin.^[21, 76, 81, 82] Selbst bei einem 1:1 Verhältnis der Einwaage kann der Einfluss auf die Zusammensetzung des Copolymers durch die Variation der Verdampfungstemperatur eingestellt wer-

den. Hierbei können die Einbauverhältnisse der Monomere stufenlos eingestellt werden.^[82] Eine Erzeugung von Copolymeren mit zwei aufeinanderfolgenden Verdampfungskammern wurde mit 4-Carboxy[2.2]paracyclophan und 4-Amino[2.2]paracyclophan umgesetzt. Das hierbei gebildete Copolymer zeigte neben nicht reagierten funktionellen Gruppen ebenfalls Amidbindungen, das einzige Beispiel für eine Reaktion von funktionellen Gruppen während der Copolymerisation.^[83] Die Erzeugung von „Polymergradienten“ gelingt, indem zwei Monomere aus unterschiedlichen Quellen in einem Winkel von 180° polymerisiert werden. Hierbei entsteht ein sich linear in der Zusammensetzung ändernder Film.^[23] Dieses Konzept kann ebenfalls auf drei Monomere mit Quellen im Winkel von 90° erweitert werden.^[57] Von Interesse könnten diese Materialien in biotechnologischen Anwendungen sein, in denen „chemischen“ Gradienten in „biologische“ Gradienten umgesetzt werden könnten und so für Gewebezüchtung und mikrobiologische Studien relevant wären.^[57, 60]

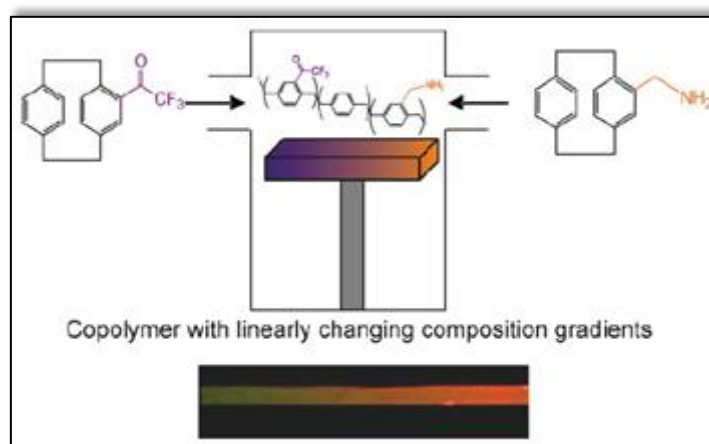


Abbildung 21. Herstellung eines Gradientencopolymers, fluoreszenzmarkierte Oberfläche.^[23]

Eine Copolymerisation von Parylene N und α,α' -Dichlor-*p*-xylol durch CVD mit anschließendem Tempern kann dazu genutzt werden, ein Copolymer aus PPX und PPV herzustellen, das je nach PPX-Anteil eine Verschiebung zu blauer Lumineszenz aufweist.^[84]

Erste intensive Studien über Copolymerisation von PPX mit vinylischen Monomeren finden sich 1994/1995 von Gaynor.^[47, 85] Diskutiert werden hierbei besonders potentielle Comonomere und Reaktivitätsverhältnisse sowie ein zweidimensionales Modell für die Copolymerisation aus der Gasphase. Neuere Veröffentlichungen diskutieren weiterhin theoretisch die Copolymerisation. Sie scheiden Parylene C jedoch auf Flüssigkeitstropfen ab und erzeugen so oberflächenfunktionalisiertes PPX.^[65, 66, 86]

4.5.3 Kompositmaterialien/Hybridmaterialien

Eine weitere Klasse von modifizierten PPX, auf die hier nur kurz eingegangen wird, bieten die Komposit- oder Hybridmaterialien. Wie bereits im Abschnitt 4.5.2 erläutert, bieten funktionelle

Gruppen die Möglichkeit Biomoleküle wie Zucker, Polypeptide oder sogar Zellen auf funktionalisierten PPX-Filmen zu immobilisieren.^[73, 74, 77, 82, 87] Aber auch in mikrostrukturiertem, unfunktionalisiertem PPX lassen sich z.B. Bakterien immobilisieren.^[88] Mit Hilfe immobilisierter Dendrimere in PPX-Nanoröhren können wiederverwendbare Katalysatoren hergestellt werden.^[29] Ebenso gelingt es anorganische Materialien auf nanostrukturiertem PPX abzuscheiden.^[89]

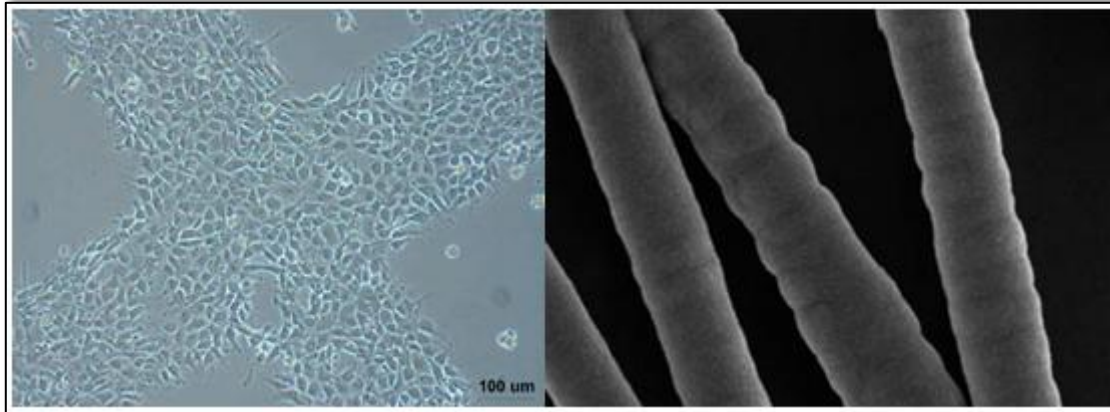


Abbildung 22. Zellen auf einem mikrostrukturierten funktionalisierten PPX-Film (links) und elektrogesponnene PPX-Hohlfasern mit eingeschlossenem Dendrimer (rechts).^[29, 60]

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Siloxanmodifiziertes Poly(*p*-xylylen)

Die Synthese von siloxanmodifiziertem [2.2]Paracyclophan (Präkursormolekül) konnte ausgehend von Dibrom[2.2]paracyclophan in zwei oder drei Reaktionsschritten realisiert werden (Abbildung 23).

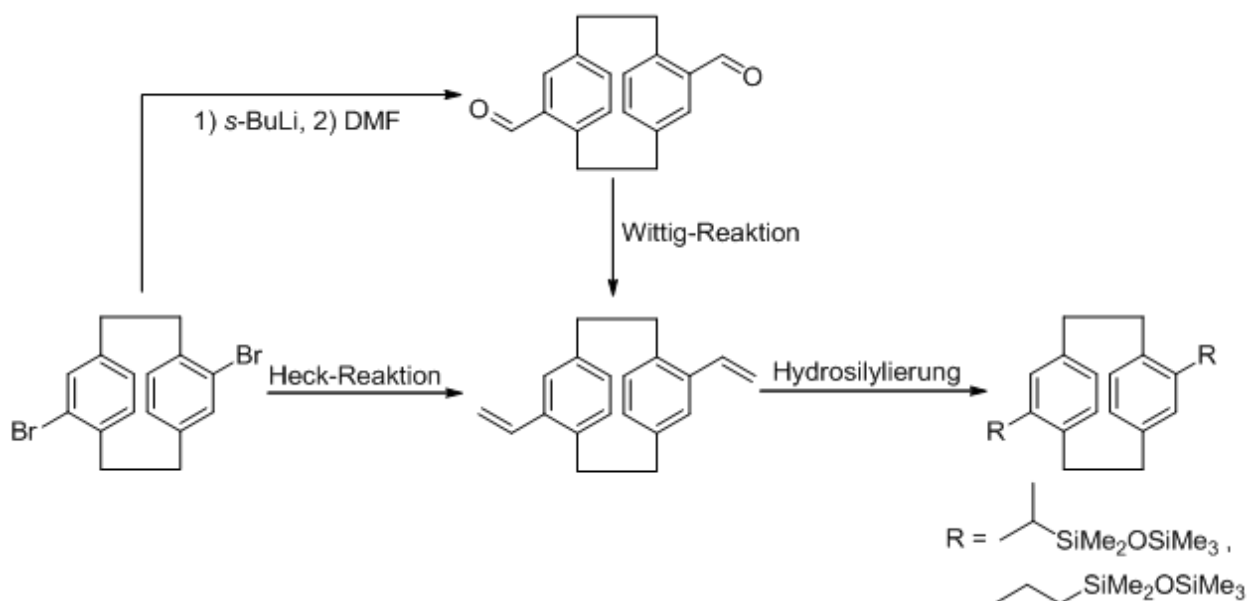


Abbildung 23. Synthese von 4,12-Di(pentamethyldisiloxyethyl)[2.2]paracyclophan.

Hierbei wurde zunächst das Divinyl[2.2]paracyclophan durch eine einstufige Heck-Reaktion oder durch eine Lithiierung und Umsetzung mit DMF, gefolgt von einer Wittig-Reaktion hergestellt. Der abschließende Reaktionsschritt war eine Hydrosilylierung unter Verwendung des Karstedt-Katalysators.

Durch IR-spektroskopische Untersuchungen wurde eindeutig die erfolgreiche Substitution durch starke Banden der Si-CH₃- (1050 cm⁻¹) und Si-O-Bindungen (1251 cm⁻¹) nachgewiesen. Die Elementaranalyse von 4,12-Di(pentamethyldisiloxyethyl)[2.2]paracyclophan lieferte ebenfalls sehr gute Übereinstimmung mit nur sehr geringen Abweichungen (<0.25) zu den theoretisch erwarteten Werten. Für 4,13-Di(pentamethyldisiloxyethyl)[2.2]paracyclophan wurde eine erhöhte Abweichung des Si-Gehaltes von 3.4 gemessen, hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Lachsgasmessung durch den hohen präparativen Aufwand fehleranfällig ist, sodass von einer erfolgreichen Synthese ausgegangen wird.

NMR-Spektroskopisch wurde ebenfalls die Synthese des gewünschten siloxanmodifizierten [2.2]Paracyclophans bestätigt. Abbildung 24 zeigt einen Vergleich des 4,12- und 4,13-Isomers.

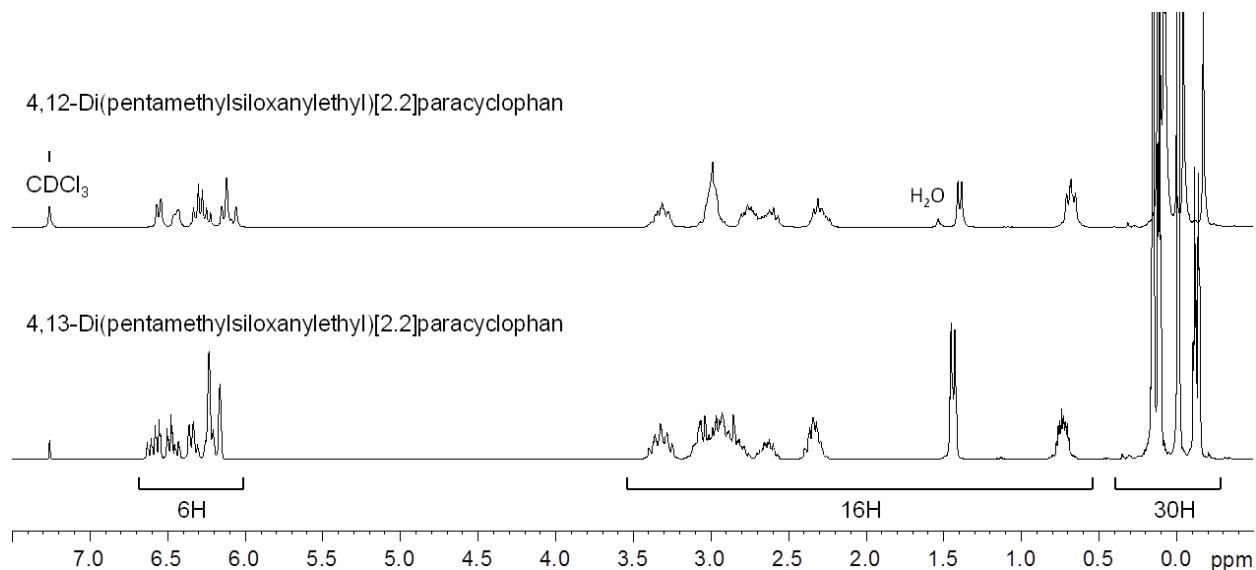


Abbildung 24. ¹H-NMR der synthetisierten siloxanmodifizierten [2.2]Paracyclophanderivate.

Der Einsatz des siloxanmodifizierten [2.2]Paracyclophans für die CVD-Beschichtung führte zur Herstellung des gewünschten siloxanmodifizierten Polymers (s. Abbildung 25, Tabelle 1). Jedoch ergaben sich für verschiedene Pyrolysetemperaturen, einem der wichtigsten Parameter im CVD-Prozess, unterschiedliche Ergebnisse, die nachfolgend erläutert werden.

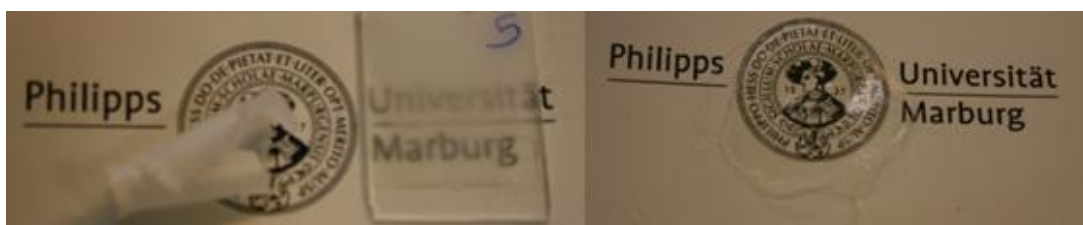


Abbildung 25. Siloxanmodifiziertes PPX; links: Film wie erhalten; rechts: gereinigter und aus Lösung erhaltener Film.

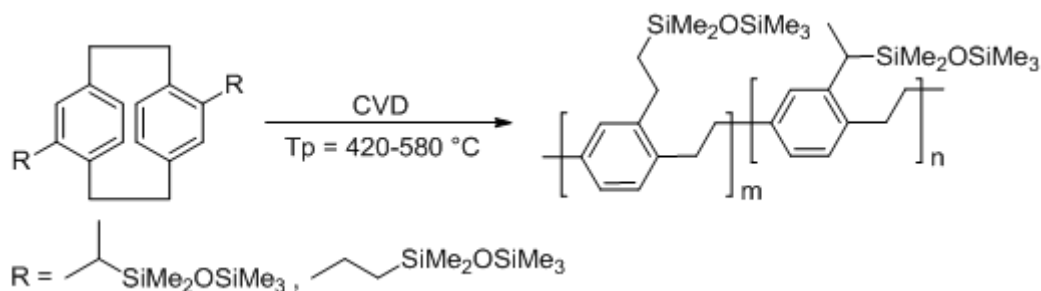


Abbildung 26. Herstellung des siloxanmodifizierten PPX mit dem CVD-Verfahren.

Tabelle 1. Optik der bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysierten siloxanmodifizierten PPX-Proben.

Pyrolysetemperatur/ °C	Optik nach Abscheidung	Optik nach Umfällen
420	weißes, faseriges Material	gummiartiges, viskoses Material
440	weißes, faseriges Material	gummiartiges, viskoses Material
460	weißes, faseriges Material	gummiartiges, viskoses Material
480	weißes, faseriges Material	opaker bis transparenter, flexibler Film
500	weißes, faseriges Material	opaker flexibler Film
520	weißes, faseriges Material	opaker bis transparenter, flexibler Film
540	weißes, faseriges Material	opaker, flexibler Film und viskoses Öl
560	weißes, faseriges Material	opaker, flexibler Film und viskoses, gelbes Öl
580	geringe Mengen an weißem, flockigem Niederschlag	transparenter, flexibler Film und ölige gelbe Abscheidungen

Polymerisation des bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysierten siloxanmodifizierten PPX führte zu gummiartigen bis teilweise öligen Rückständen. Das deutete auf ein geringeres Molekulargewicht bei höheren Pyrolysetemperaturen hin (Tabelle 1).

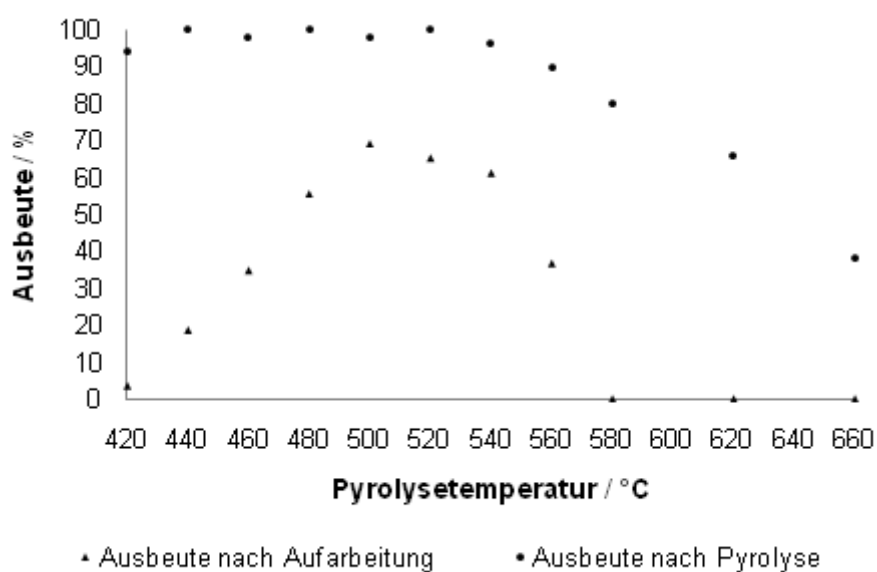


Abbildung 27. Ausbeuten an siloxanmodifiziertem PPX bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen vor und nach der Aufarbeitung. (420-560 °C Proben hergestellt aus 4,12-Di(pentamethyldisiloxanyl-ethyl[2.2]paracyclophan, 580-660 °C Proben hergestellt aus dem 4,13 substituierten Präkursor).

Betrachtet man die Polymer-ausbeute im Temperaturbereich zwischen 420 und 660 °C (s. Abbildung 27), so wird deutlich, dass bei etwa 500 °C die optimale Pyrolysetemperatur mit der größten Polymerausbeute liegt. Niedrigere Temperaturen führen dazu, dass der Präkursor nicht

quantitativ zum reaktiven Diradikal gespalten wird, was sich in einer hohen Ausbeute direkt nach der Pyrolyse (90 bis 100%) und in einer niedrigen Ausbeute an Polymer nach der Reinigung (5 bis 50%) durch Umfällen zeigt. Höhere Temperaturen führen dazu, dass wahrscheinlich ein thermischer Abbau stattfindet, bei dem flüchtige Produkte nicht in der Abscheidungskammer kondensiert werden. Das zeigt sich in einer stark verringerten Ausbeute schon vor dem Umfällen. Für die Charakterisierung des Polymers werden deshalb nur Proben, die im Temperaturintervall zwischen 440 und 560 °C hergestellt wurden, herangezogen.

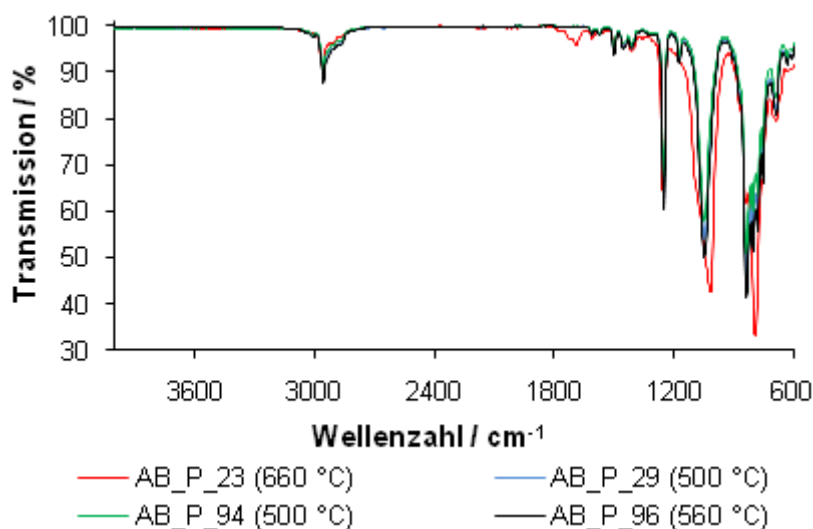


Abbildung 28. IR-Spektren verschiedener siloxanmodifizierter Polymere, pyrolysiert bei unterschiedlichen Temperaturen.

Das Infrarotspektrum des Polymers zeigt deutliche Banden für Disiloxaneinheiten bei 1250 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$) und 1050 cm^{-1} ($\delta(\text{Si-CH}_3)$) sowie eine schwache Bande bei ca. 1415 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}(\text{Si-CH}_3)$).^[90] Vergleicht man Spektren der Polymere hergestellt aus 4,12- (AB_P_94, AB_P_96), und 4,13-(AB_P_29) disubstituiertem Präkursor, so wird deutlich, dass sich keine Unterschiede im Infrarotspektrum ergeben. Es liegt somit nahe, dass mit beiden Präkursoren das gleiche Polymer entsteht. Vergleicht man jedoch Polymere, die bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen hergestellt wurden (500 °C, AB_P_94, AB_P_29), mit denen, hergestellt bei höheren Pyrolysetemperaturen (660 °C, AB_P_23), so wird eine Änderung des Spektrums deutlich. Die Bande bei 1030 cm^{-1} verschiebt sich auf etwa 1010 cm^{-1} . Die Banden ab 833 cm^{-1} des Fingerprint-Bereiches, die das Substitutionsmuster anzeigen, sind nicht vorhanden. Stattdessen findet man eine breite Bande bei 790 cm^{-1} und es ergibt sich eine zusätzliche Bande bei 1690 cm^{-1} , was auf eine Änderung der Polymerstruktur hindeutet (Abbildung 28).

$^1\text{H-NMR}$ Spektren des siloxanmodifizierten PPX direkt nach der Abscheidung zeigten die Verunreinigung des Polymers durch Präkursormoleküle an. GC/MS Messungen in der time-of-flight-Methode mit Silbernitrat als Ionisierungssubstanz^[91] zeigten, dass große Mengen an Präkursormolekül, geringere Anteile an Trimer und weitere nicht näher untersuchte Nebenprodukte

die Polymerproben verunreinigen. Aus diesem Grund wurden für alle analytischen Messungen nur aus Methanol umgefällte Polymerproben verwendet.

Aufklärung über die Struktur des Polymers erlauben ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC sowie ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-spektroskopische Messungen.

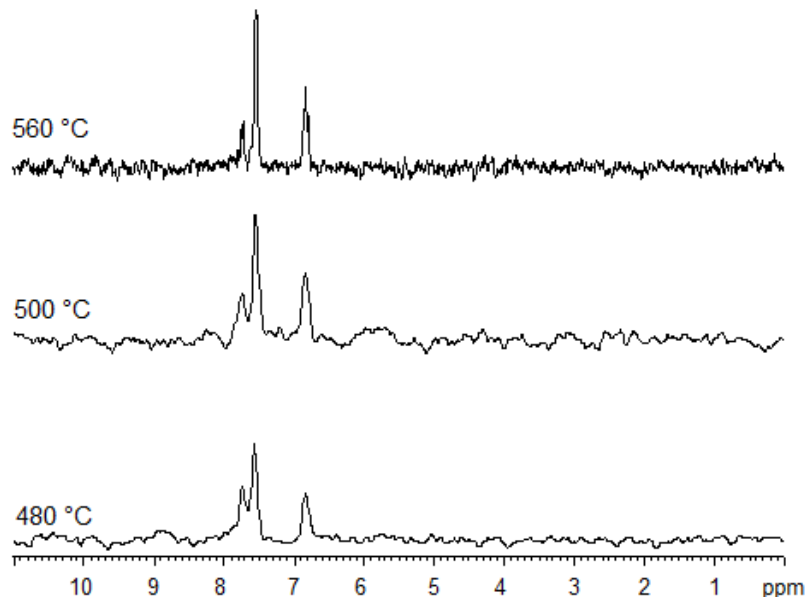


Abbildung 29. ^{29}Si -NMR Spektrum des siloxanmodifizierten PPX abgeschieden bei 480, 500 und 560 °C.

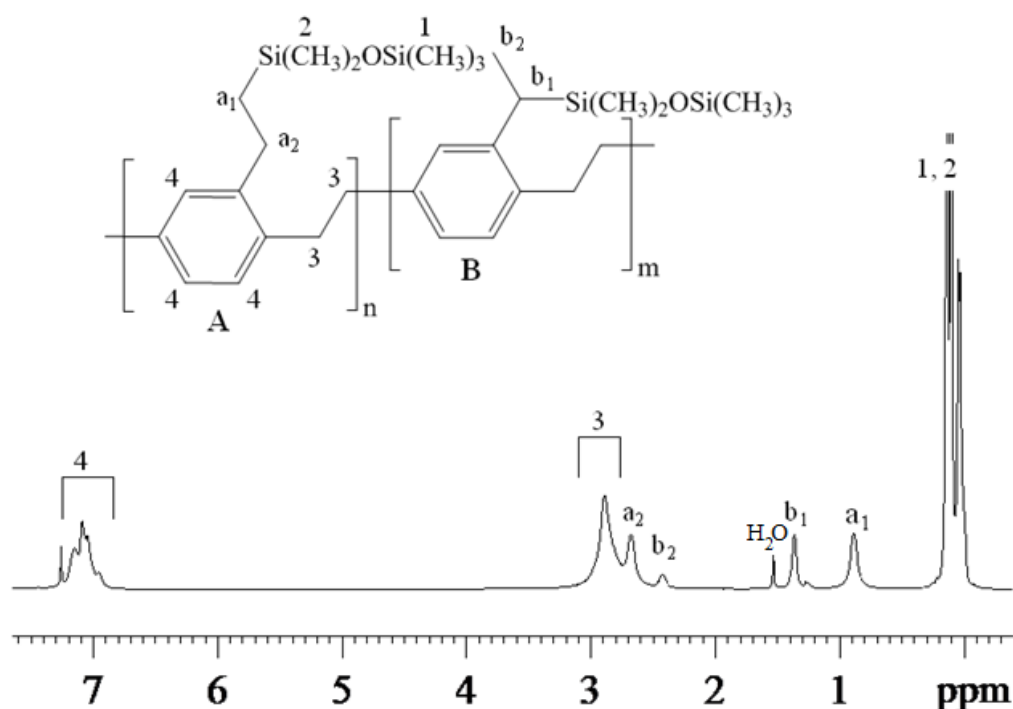


Abbildung 30. ^1H -NMR Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) pyrolysiert bei 500 °C. Die Nummern zeigen die Zuordnung der Signale für beide möglichen Strukturelemente (A und B) an, die Buchstaben (a und b) deuten an welche Signale nur zu einer der jeweiligen Reptiereinheiten gehören.

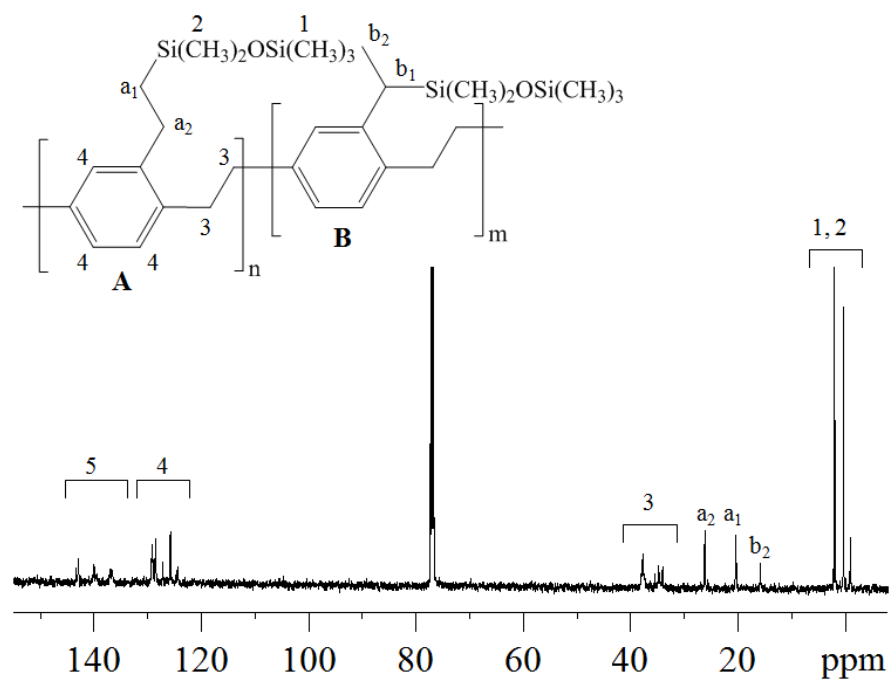


Abbildung 31. ^{13}C -NMR Spektrum (100 MHz, CDCl_3) von Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) pyrolysiert bei 500 °C und Zuordnung der Signale zur Strukturformel des Polymers.

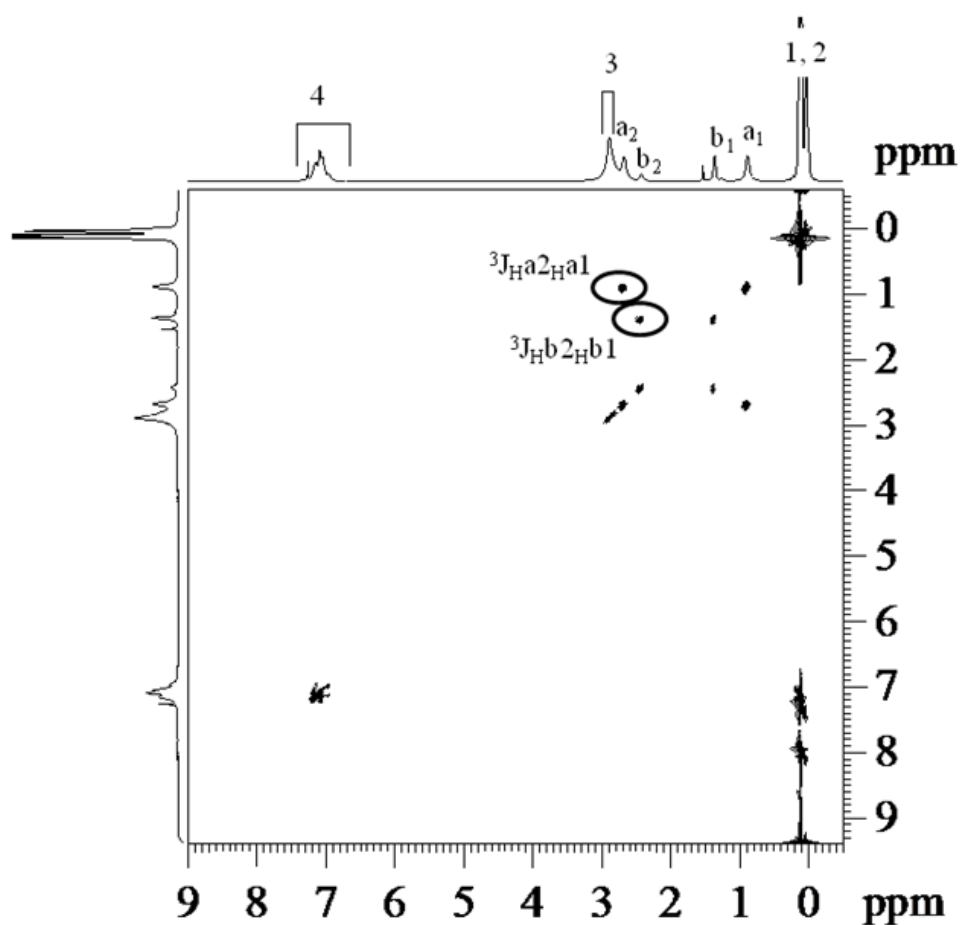


Abbildung 32. ^1H , ^1H -COSY Spektrum von Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) hergestellt bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C.

Das ^{29}Si -NMR zeigt für Polymere, pyrolysiert bei unterschiedlichen Temperaturen, jeweils drei Signale bei 7.75, 7.56 und 6.84 ppm was den Erwartungen entspricht, da Hexamethyldisiloxan eine Verschiebung von 6.53 ppm zeigt und diese Substanz dem siloxanmodifizierten PPX ähnlich ist.^[92]

Das ^1H -Spektrum zeigt ein breites Signal der aromatischen Wasserstoffe (4), ein breites Signal der aliphatischen Gerüst-Wasserstoffatome (3) und Signale für die mit Silizium verknüpften Methylgruppen (1, 2). Des Weiteren finden sich Signale der Seitenkette, die nur einem der beiden unterschiedlichen Segmente (A, B) zugeordnet werden können. Diese sind mit a und b bezeichnet. (Abbildung 30) Im $^1\text{H}, ^1\text{H}$ - COSY-Spektrum ist eindeutig zu sehen, dass auch nur ^3J -Kopplungen zwischen Wasserstoffatomen, die dem gleichen Segment zugeordnet sind, zu sehen sind. (Abbildung 32). Eine Berechnung der Anteile der Repetiereinheiten mit den verschiedenen Seitenketten ist durch die starke Überlagerung der Signale nicht möglich. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale erfolgt in Gruppen, da bedingt durch die Struktur des Polymers („Kopf-zu-Kopf“, „Kopf-zu-Schwanz“ und „Schwanz-zu-Schwanz“) multiple Signale besonders für die Kohlenstoffgerüstatome auftreten. Ebenfalls ein Hinweis darauf sind die sehr breiten Signale im ^1H -NMR Spektrum. Vergleicht man ^1H -NMR Spektren von siloxanmodifizierten PPX, hergestellt bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen, so stellt man fest, dass mit steigender Pyrolysetemperatur ein Signal bei 1.27 ppm sichtbar wird (Abbildung 34).

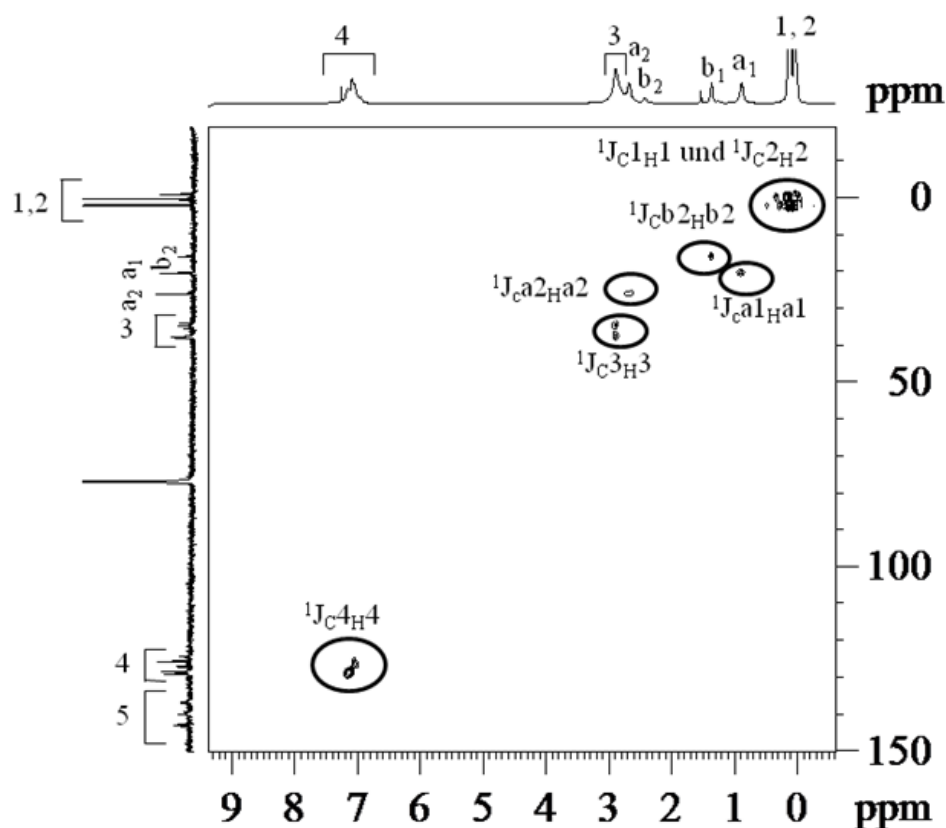


Abbildung 33. $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum des Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen)s pyrolysiert bei 500 °C.

Vergleicht man das Spektrum mit dem von Poly(ethyl-*p*-xylylen), so wäre eine plausible Erklärung für das Auftreten dieses Signals ein Verlust der Siloxangruppe während des CVD Prozesses, was zu Ethyl-Seitenketten führen könnte. Besonders für Proben die bei höheren Pyrolysetemperaturen hergestellt wurden, ist dieses Signal signifikant. Einen weiteren Hinweis darauf liefern die thermogravimetrischen Abbaustudien, bei denen die Si-C-Bindung als die Schwächste im Polymer eingeschätzt wird.

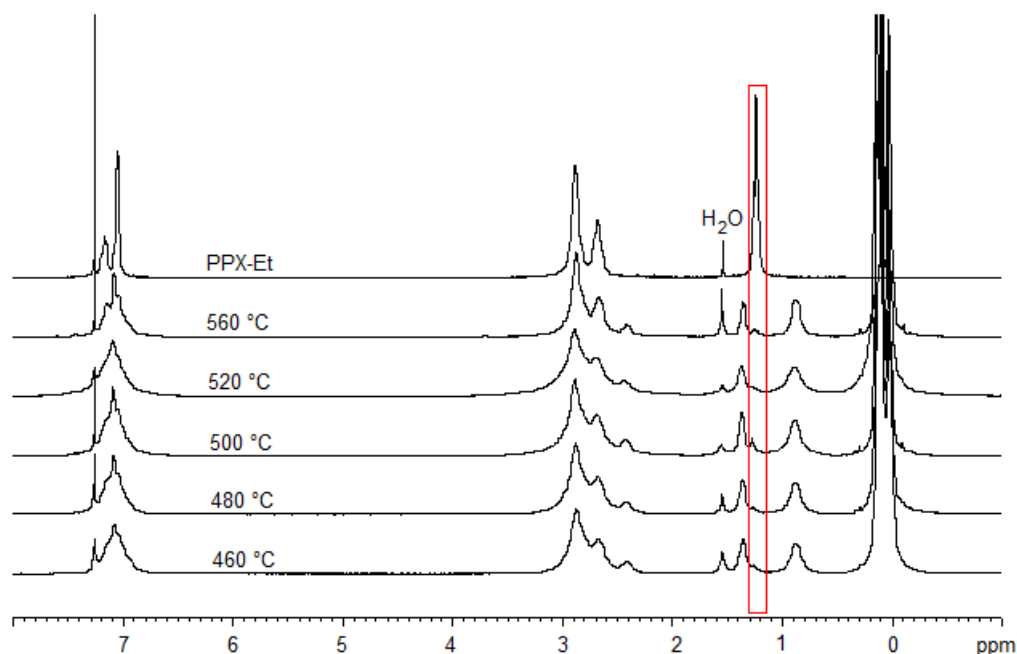


Abbildung 34. Vergleich von ^1H -NMR Spektren des bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen hergestellten Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen)s und das ^1H -NMR Spektrum von Poly(ethyl-*p*-xylylen) als Vergleich.

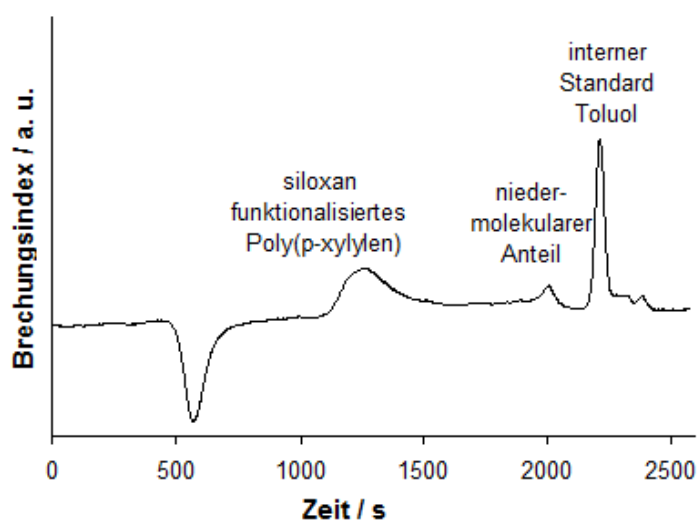


Abbildung 35. GPC-Eluogramm des siloxanmodifizierten PPX, hergestellt; bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C; gelöst in Chloroform mit Toluol als internem Standard. Der negative Peak ist bedingt durch die Injektionsschleife. Das Polymer wurde ohne Reinigung gemessen, sodass neben dem Polymer ebenfalls ein Signal bei niedermolekularen Massen erscheint.

Für die Gelpermeationschromatographie wurden ungereinigte Polymerproben verwendet. Ein typisches GPC-Elugramm zeigt ein Polymersignal sowie eine niedermolekulare Fraktion (Abbildung 35).

Für Polymerproben, hergestellt bei Pyrolysetemperaturen zwischen 440 bis 580 °C, wird in allen Fällen eine unimodale Verteilung gemessen. Die mittleren Molekulargewichte des siloxan-modifizierten PPX sind für Pyrolysetemperaturen zwischen 440 bis 560 °C sehr hoch und die Polydispersität liegt zwischen 1.4 bis 2.1. Das ist für radikalische Polymerisationen in Lösung zu erwarten, für heterogene Gasphasenreaktionen jedoch ein niedriger Wert. Besonders für die bei niedrigen Temperaturen hergestellten PPX ist nur eine qualitative Diskussion der Polydispersität möglich, da die Molekulargewichte ins Ausschlussvolumen laufen und keine Schulz-Flory-Verteilung mehr gemessen wird. Für Temperaturen über 560 °C nimmt das mittlere Molekulargewicht drastisch ab, und die Polydispersitäten nehmen signifikant zu. Dies zeigt sich optisch in inhomogenen Filmen und öligen Abscheidungen. Die Ausbeute nimmt ebenfalls stark ab.

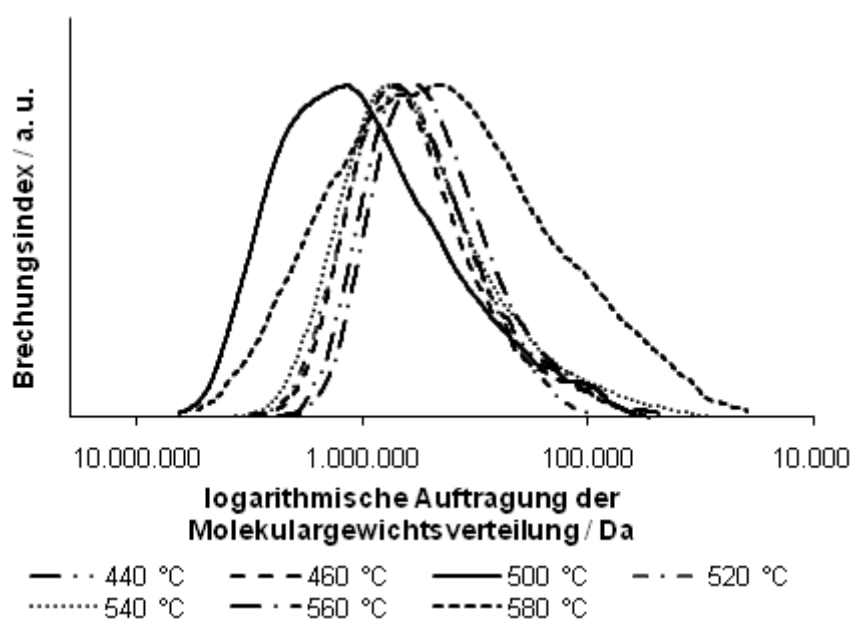
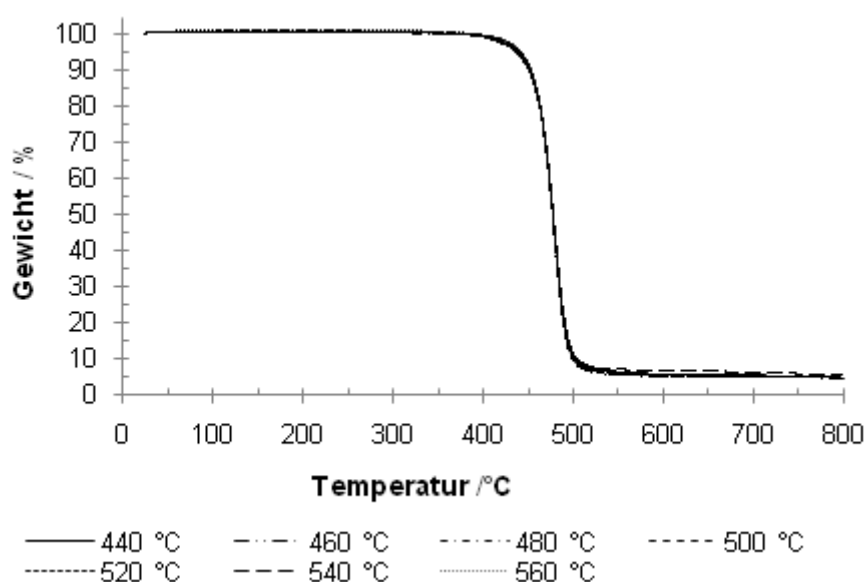


Abbildung 36. Normierte Molekulargewichtsverteilungen des siloxanmodifizierten PPX hergestellt bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen; gemessen in Chloroform; Standard: Polystyrol.

Diese durch die Funktionalisierung des PPX erhaltene Löslichkeit ist ebenfalls von theoretischem Interesse, da NMR-spektroskopische Messungen in Lösung zur Strukturaufklärung des Polymers dienen und erstmals mittlere Molekulargewichte von durch CVD hergestellten PPX diskutiert werden können. Vergleichbare Daten sind sehr selten, und bisher konnten im CVD Prozess nur lösliche PPX hergestellt werden, wenn α -Brom-2-phenyl-xylyl oder 1-(α -Chlorbenzyl)-4-methylbenzol als Präkursor-Moleküle verwendet wurden.^[15, 63, 93] Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit sind für Parylene N bisher nur Viskositätsmessungen in α -Chlor-naphthalin bei 238 °C durchgeführt worden.^[24]

Tabelle 2. GPC-Ergebnisse für Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur.

$T_p/^\circ\text{C}$	Druck/mbar	M_n/Da	M_w/Da	M_p/Da	PD
440	$2.4 \cdot 10^{-3}$	393 000	602 000	698 000	1.53
460	$3.2 \cdot 10^{-3}$	453 000	696.000	734 000	1.54
480	$3.2 \cdot 10^{-3}$	801 000	1 243 000	1 292 000	1.29
500	$2.2 \cdot 10^{-3}$	622 000	1 314 000	1 176 000	2.11
520	$3.4 \cdot 10^{-3}$	508 000	715 000	716 000	1.41
540	$1.8 \cdot 10^{-3}$	389 000	704 000	740 000	1.81
560	$1.8 \cdot 10^{-3}$	385 000	555 000	578 000	1.44
580	$1.8 \cdot 10^{-3}$	233 000	711 000	440 000	3.04

**Abbildung 37.** Thermogravimetrische Analyse von Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen), hergestellt bei Pyrolysetemperaturen zwischen 440 und 560 °C. Temperaturprogramm: 25 bis 800 °C, Heizrate: 10 °C/min, Stickstofffluss: 50 ml/min.

Die Stabilität des Polymers wurde mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) untersucht. Hierbei ergaben sich sehr gute Temperaturstabilitäten unter Stickstoff mit einem $T_{5\%}$ -Wert von 442 °C (± 2 °C) für alle Proben (T_p = 480 bis 560 °C) und einem einstufigen Abbau vergleichbar mit Parylene C und N.^[94, 95] Abbaustudien unter synthetischer Luft zeigten eine um etwa 100 °C reduzierte Temperaturstabilität und einen zweistufigen Abbau (maximaler Abbau: 466 °C, 73%; 548 °C, 23%).

Da der geringe Restaschegehalt (3 bis 4%) nach der thermogravimetrischen Analyse sowohl mit Stickstoff als auch mit synthetischer Luft einer Umsetzung der organischen Siliziumanteile in Siliziumdioxid widersprach, wurden die Verbrennungsgase des Polymers IR-spektroskopisch und mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht.

Sowohl IR- als auch MS-Messungen des Verbrennungsgases beim Tempern der Proben bei 200 °C zeigten den Austritt von Wasser ($M/z: 18$; $\nu: 3800\text{ cm}^{-1}$) und CO_2 ($M/z: 22, 44$; $\nu = 2364\text{ cm}^{-1}$), sowohl unter Stickstoffatmosphäre als auch mit synth. Luft als Trägergas. Wurde die Probe auf die Temperatur mit der höchsten Abbaurate gebracht ($\text{N}_2: 480$, synth. Luft: 466 °C), so wurden charakteristische Banden und Massenfragmente des Polymers detektiert. Im Infrarotspektrum finden sich Banden bei 3015 cm^{-1} $\nu(\text{C}_{\text{unges.}}-\text{H})$, 2960 cm^{-1} $\nu(\text{C}_{\text{ges.}}-\text{H})$, 2128 cm^{-1} $\nu(\text{Si}-\text{H})^{[96]}$, 1600 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1257 cm^{-1} $\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$, 1061 cm^{-1} $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$, 914 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 845 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$, subst. Aromat), 694 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}$), die sowohl die Anwesenheit von Siloxan-Gruppen, als auch von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffeinheiten belegen (Abbildung 28).

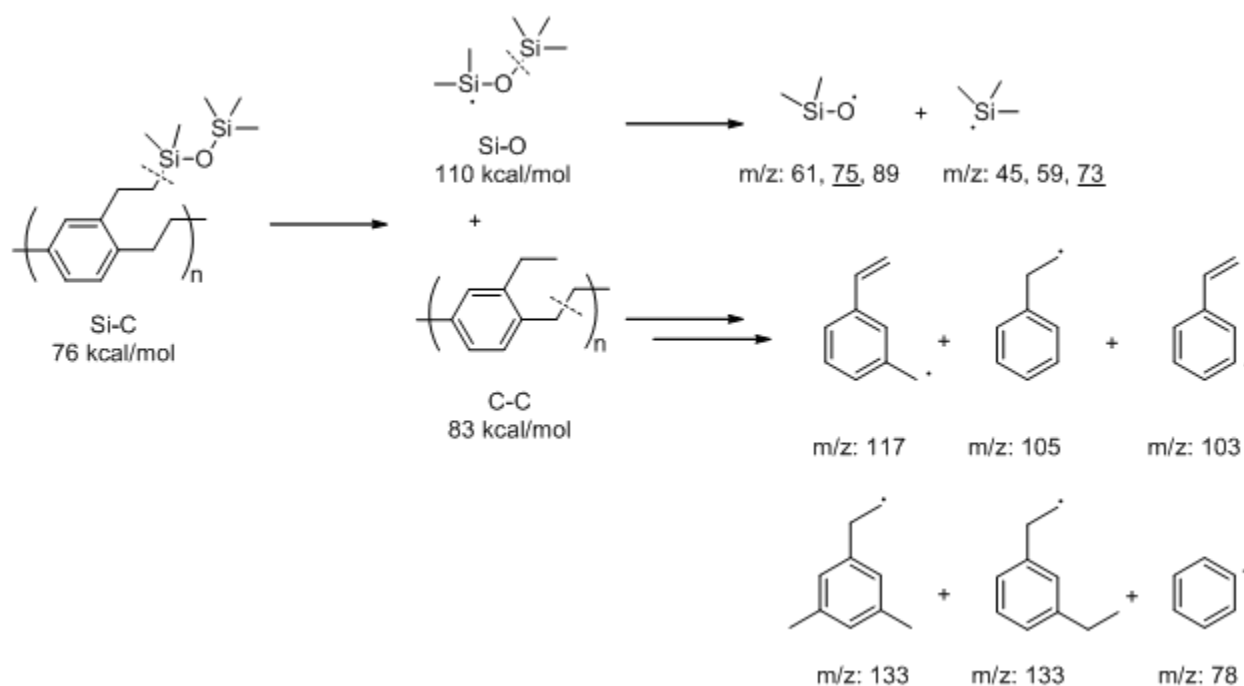
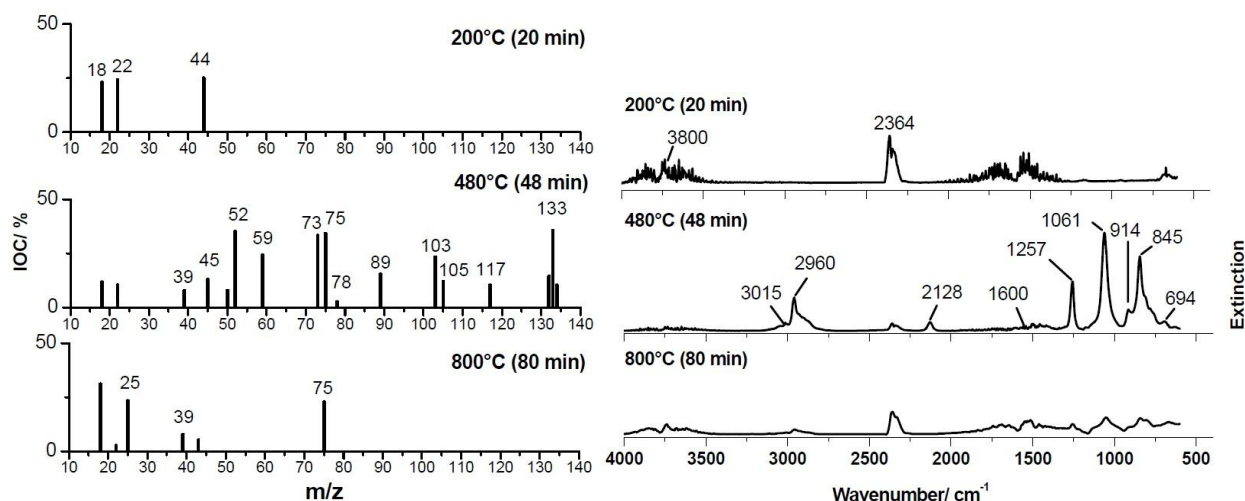


Abbildung 38. Möglicher thermischer Abbau des siloxanmodifizierten PPX und massenspektrometrisch bestimmte Fragmente der Verbrennungsprodukte.^[97]

Das Massenspektrum zeigt folgende Fragmente mit M/z : 75, 89 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{OSi}^+$); 45, 59, 73 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{Si}^+$); 39, 52 (aliphat. Gruppen); 78, 103, 105, 117, 133 (Benzol und Benzyl-Einheiten). Hiermit wird nachgewiesen, dass sowohl siloxan-Einheiten, als auch aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffeinheiten im Polymer enthalten sind (Abbildung 38). Für den zweistufigen Abbau mit synthetischer Luft als Trägergas wurde bei einer Temperatur von 548 °C (maxi-

male Abbaurate der 2. Abbaustufe) untersucht. Hierbei fand ein geringer Austritt von Alkylsilanol-Gruppen sowie von Wasser, CO_2 und CO (2186 cm^{-1} und 2101 cm^{-1}) statt. Für die thermische Zersetzung der Proben ergeben sich für die Nutzung von synthetischer Luft und Stickstoff als Trägergas vergleichbare Werte, so dass diese nicht getrennt diskutiert werden. Eine Zusammenfassung der Spektren findet sich in Abbildung 39.^[97]

Stickstoff:



synthetische Luft:

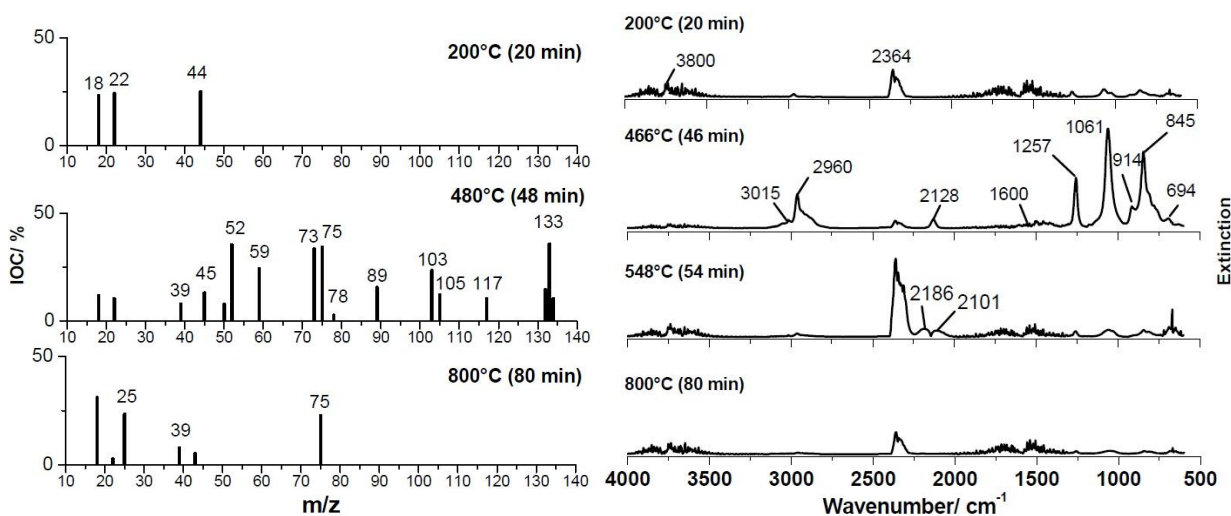


Abbildung 39. Analyse der Abbauprodukte bei der thermogravimetrischen Analyse von siloxanmodifiziertem PPX ($T_p = 500$ und 480 °C) unter N_2 -Atmosphäre (oben) und unter synthetischer Luft (unten) bei unterschiedlichen Temperaturen. Links: Massenspektren des Verbrennungsgases; rechts: Infrarotspektren des Verbrennungsgases.^[97]

Die differentialkalorimetrischen Messungen der Polymerproben zeigten eine signifikante Absenkung der Glasübergangstemperatur ($-9.7\text{ °C} \pm 0.6\text{ °C}$) des siloxanfunktionalisierten PPX im Vergleich zu Parylene C, bei dem eine Glasktemperatur von 80 °C angegeben wird.^[5] Eine Kristallisation, typisch für Parylene N und C, konnte im Fall des modifizierten PPX in einem Tempe-

raturbereich von -100 bis 400 °C nicht gefunden werden. Durch die sperrigen und teilweise verzweigten Seitengruppen wird eine Kristallisation unterdrückt. Auch eine Röntgenweitwinkelmessung zeigte nur einen ausgeprägten Halo mit sehr breiten und wenig intensiven Reflexen.

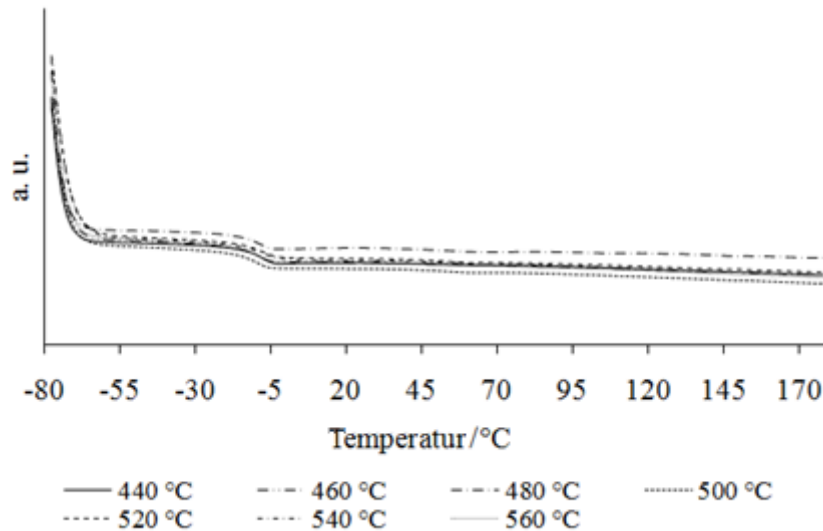


Abbildung 40. Zweiter Heizzyklus der differentialkalorimetrischen Messung von Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen), hergestellt bei Pyrolysetemperaturen zwischen 440 bis 560 °C. Heizrate: 20 °C/min, -80 bis 180 °C, Stickstofffluss 50 ml/min.

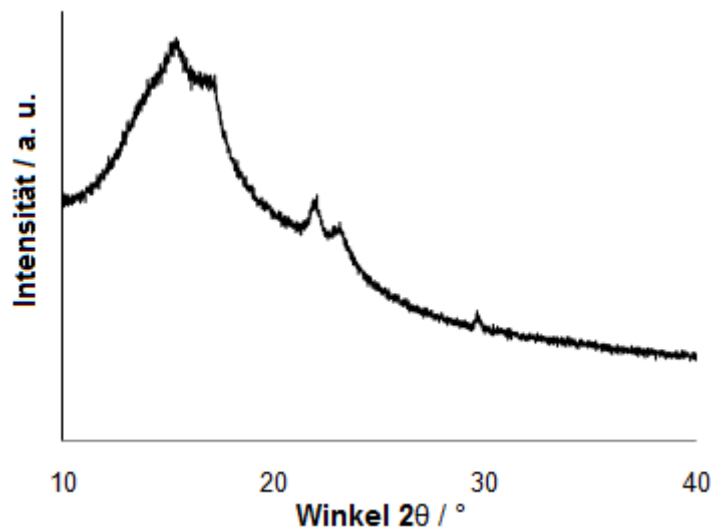


Abbildung 41. Röntgenweitwinkeldiffraktogramm eines Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen)-Films erhalten aus Lösung.

Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften des Polymers wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Hierbei wurde festgestellt, dass der Polymerfilm direkt nach der Abscheidung mit 135° einen Kontaktwinkel nahe des superhydrophoben Bereiches besitzt. Dieses Ergebnis ist signifikant höher als Kontaktwinkel der technischen Polymere (Parylene N: 85°; Parylene C:

90°). Wurde jedoch ein aus Lösung gegossener Film untersucht, so lag der Kontaktwinkel mit 103° nur noch im hydrophoben Bereich.

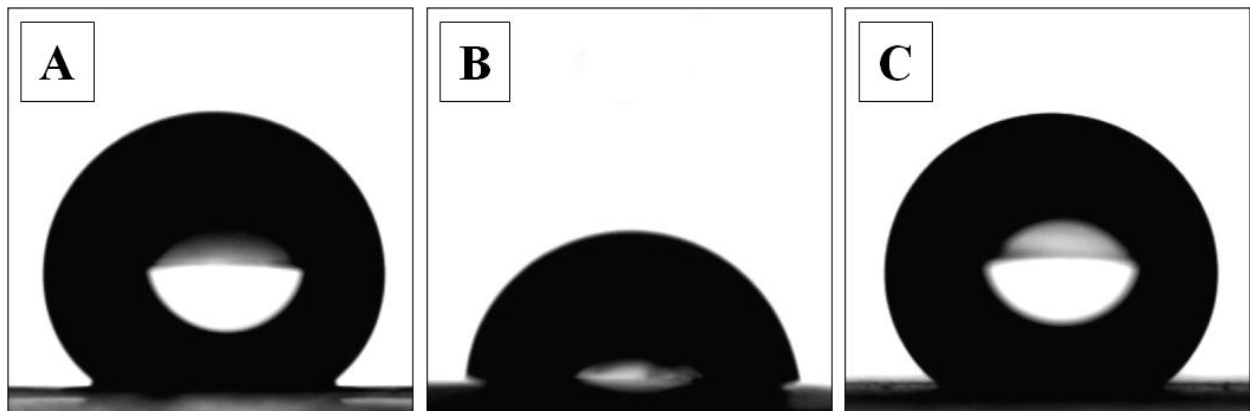


Abbildung 42. Kontaktwinkelmessungen der verschiedenen Oberflächen des siloxanmodifizierten PPX. A: Film wie abgeschieden, B: aus Lösung erhaltener Film, C: Tropfen auf elektrogewonnener Fasermatte.

Eine Erklärung dieses Verhaltens zeigt die SEM-Aufnahme in Abbildung 43. In dieser wird deutlich, dass die Filmoberfläche eine Mikrostrukturierung besitzt. Somit lässt sich durch Hydrophobizität und zusätzliche Strukturierung der hohe Kontaktwinkel erklären.

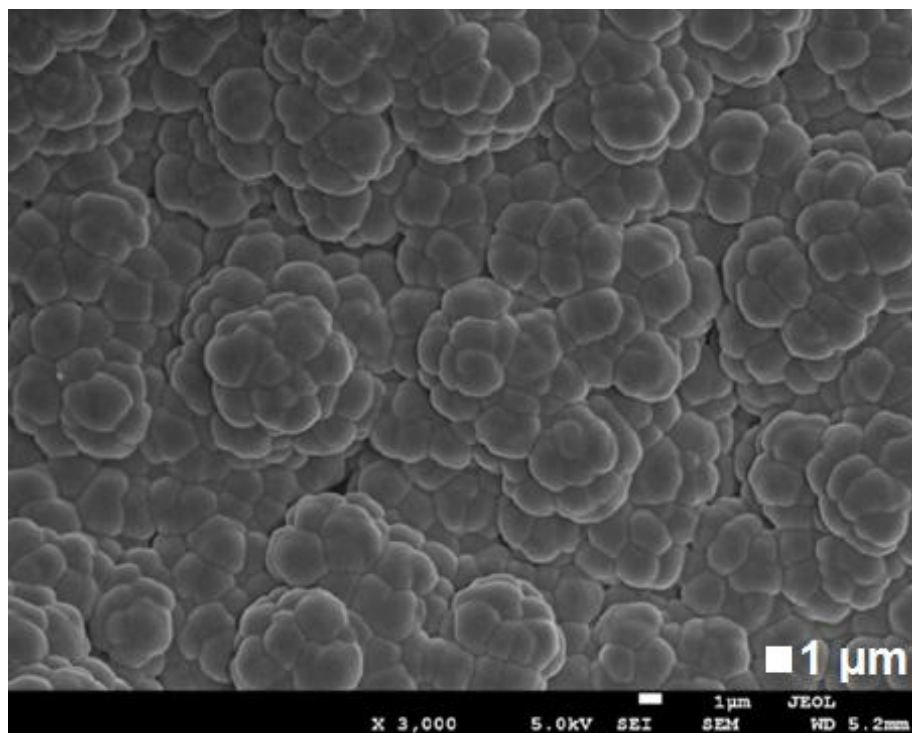


Abbildung 43. Elektronenmikroskopische Aufnahme einer siloxanmodifizierten PPX-Filmoberfläche direkt nach dem CVD-Prozess, abgeschieden horizontal zum Monomerfluss bei 0 °C; Vergrößerung 3.000.

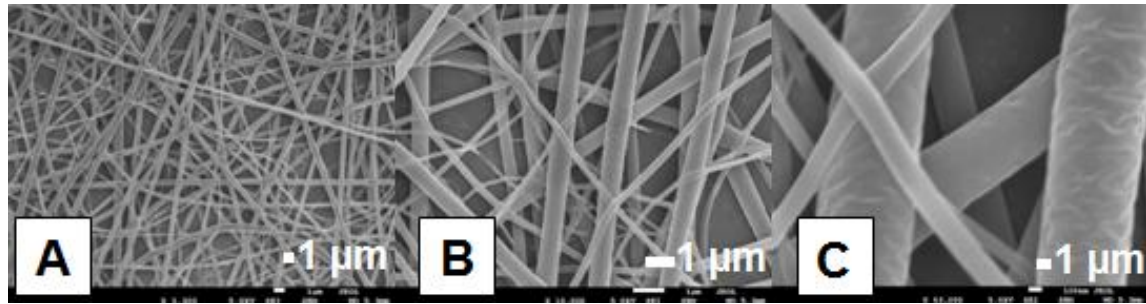


Abbildung 44. SEM Aufnahmen von elektrogewebenen siloxanmodifizierten PPX-Fasern aus einer 2.9Gew.-% Chloroformlösung mit 5Gew.-% *N*-Benzyl-*N,N,N*-tributylammoniumbromid als Additiv. Parameter: Elektrodendistanz: 15 cm, Spannung 15 kV, Feuchtigkeit: 45%, Temperatur: 18 °C; Vergrößerungen: A 3.300, B 10.000, C 43.000.

Tabelle 3. Kontaktwinkelmessungen für siloxanmodifiziertes PPX mit verschiedenen Filmoberflächen.

Herstellungsmethode	Kontaktwinkel/°
im CVD Prozess abgeschiedener Film	135 ± 3
aus Lösung erhaltener Film	103 ± 3
elektrogewebene Fasermatte	134 ± 2

Eine mögliche Erklärung der Strukturierung ist, dass der Film horizontal zur Monomerflussrichtung abgeschieden wurde und somit Phänomene der OAD-Technik (s. Abschnitt: 4.5.1) auftreten können. Es wurden allerdings für Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen) ähnliche Strukturen auch für senkrecht zum Monomerfluss abgeschiedene Filme gefunden (s. Abbildung 72 und Abbildung 77).

Durch Elektrospinnen konnten Faservliese aus siloxanmodifizierten PPX hergestellt werden, die mit 134° erneut einen hohen Kontaktwinkel aufweisen.

Tabelle 4. Mechanische Daten für einen Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) Film hergestellt bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C.

	E-Modul/GPa	maximale Kraft/MPa	Bruchdehnung/%
Mittelwert	0.0202	32.0	469
Standardabweichung/%	16.7	13.6	7.5

Mechanische Messungen des siloxanmodifizierten Polymers zeigen ein durchschnittliches E-Modul von 0.02 GPa (Tabelle 4). Das bedeutet eine signifikante Verminderung im Vergleich zu den technischen Polymeren, die Werte zwischen 2.5 und 3.2 GPa zeigen.^[18] Dieses Material zeigt ebenfalls ein eher gummiartiges Verhalten (Abbildung 45) bei einer mittleren maximalen Dehnung von 470% (Abbildung 46). Das siloxanmodifizierte PPX hat somit eine mehr als dop-

pelt so gute Dehnbarkeit im Vergleich zu Parylene C, das eine Maximaldehnung von 200% aufweist.^[5]

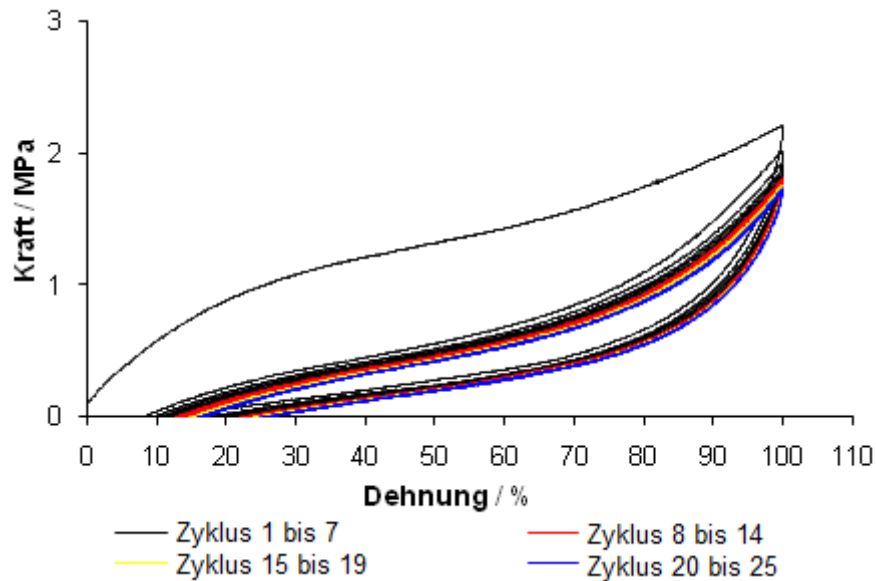


Abbildung 45. Zyklische Zug-Dehnungskurven einer knochenförmigen Filmprobe des Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen)s für 25 Wiederholungen bei einer Dehnung von 200% mit einer Rate von 25 mm/min mit 20 Sekunden Pause zwischen jeder erneuten Dehnung.

Zyklische Messungen zeigten, dass die Polymerprobe bei einer Dehnung auf die doppelte Länge im ersten Zyklus zwar um etwa 10% gedehnt bleibt, aber in den nachfolgenden Zyklen nahezu ihre Form behält, was für eine vorhandene Flexibilität spricht.

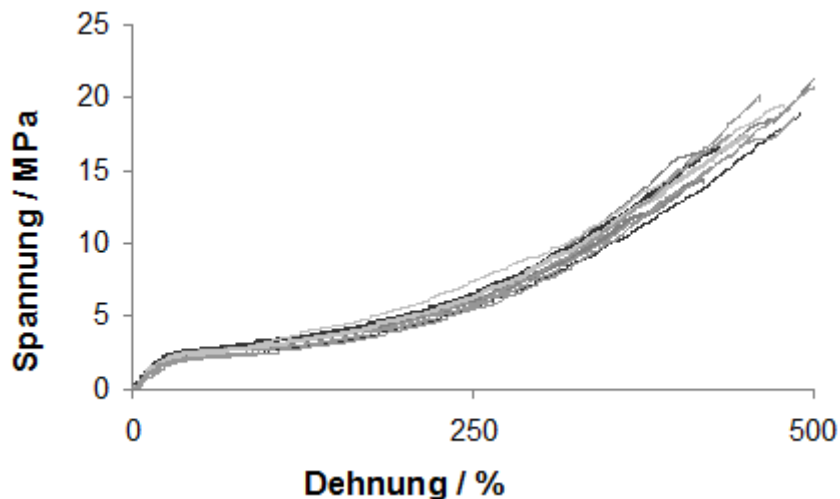


Abbildung 46. Zug-Dehnungskurven eines aus Lösung gegossenen siloxanmodifizierten PPX-Films (Pyrolysetemperatur: 500 °C, Abscheidungstemperatur: 0 °C). Die verwendeten ausgestanzten Knochen hatten eine Breite von 2 mm und eine mittlere Dicke von 180 µm.

Die Elementaranalyse einer Probe, hergestellt bei einer Pyrolysetemperatur von 520 °C (Anteile: 64.02% C, 9.15% H, 19.93% Si, 0.12% N), zeigte gute Übereinstimmung zur Theorie

(64.68% C, 9.41% H, 20.17% Si). Allerdings wurden zusätzlich geringe Mengen Stickstoff gefunden. Eine Addition dieses Gases ist nach dem Belüften der Apparatur möglich, da freie Radikale an der Filmoberfläche mit der Luft reagieren können.

5.1.1 Fazit

Für die Darstellung von siloxanmodifiziertem PPX wurde gezeigt, dass in einem Temperaturbereich zwischen 440 bis 560 °C das gewünschte Polymer hergestellt werden konnte. Der thermische Abbau $T_{5\%}$: 442 °C und die Glasübergangstemperatur von -10 °C zeigten, dass im Rahmen der Messgenauigkeit konstante Werte für die hergestellten Polymere erhalten wurden. Betrachtet man den Restaschegehalt, so wird deutlich, dass Silizium als organische Verbindung während des thermischen Abbaus des Polymers entweichen muss. Untersuchungen mit IR- und GC-gekoppelter TGA zeigten, dass bei 200 °C zunächst hauptsächlich Wasser und CO₂ freigesetzt wurde. Bei 480 °C (Punkt der höchsten Abbaurate 482 °C) werden siliziumorganische Verbindungen frei. TGA-Messungen mit synthetischer Luft zeigten, dass der Abbau des Polymers deutlich früher begann, jedoch zunächst die Masse der Probe zunahm, bevor das Polymer in einem zweistufigen Prozess abgebaut wurde. Die Untersuchungen der Abbauprodukte mit Hilfe IR und GC gekoppelter TGA lieferten keinen nennenswerten Unterschied zum Abbau unter Stickstoffatmosphäre. In ¹H-NMR Spektren zeigte sich, dass geringe Anteile der Repetiereinheiten keine Siloxaneinheit mehr trugen, sondern laut Zuordnung der Verschiebung im ¹H-NMR von einer Ethyl-Gruppe stammen können. Eine Abspaltung der Siloxaneinheit während des Pyrolyseprozesses, besonders bei hohen Temperaturen ist denkbar. Zug-Dehnungs-Versuche zeigten eine gute Dehnbarkeit der Polymerfilme, sowie eine bedingte Flexibilität. Das Ziel dieser Arbeit, ein flexibles PPX mit guten thermischen Eigenschaften herzustellen, wurde erfüllt und das theoretische Konzept bestätigt. Allerdings ist es wünschenswert, den Prozess technisch soweit zu optimieren, dass ein nebenproduktfreier Film entsteht.

5.2 Alkylsubstituierte Poly(*p*-xylylen)e

5.2.1 Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen)

Für die Gruppe der *n*-alkylsubstituierten PPX wird nachfolgend Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) ausführlich diskutiert und die hier erläuterten Ergebnisse können auch auf die Polymere mit längeren Alkylseitenketten übertragen werden; ein detaillierter Vergleich findet sich in Kapitel 5.2.2.

Betrachtet man die Polymerausbeuten in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur, so wird ein Verhalten wie bei Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) beobachtet.

Allerdings liegt bei Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) der optimale Pyrolysebereich bei höheren Temperaturen, und die Erzeugung von optisch transparenten Filmen gelang nur in einem Temperaturbereich zwischen 520 bis 560 °C. Die besten Ergebnisse wurden bei einer Pyrolysetemperatur von 550 °C erreicht. Hierbei entstanden in der gesamten Kammer, mit Ausnahme einer schmalen Zone im Eingangsbereich, transparente und nebenproduktfreie Filme. Die Ausbeuten in diesem Bereich lagen zwischen 90% bis 100%. Wird die Temperatur zu niedrig gewählt, sinkt die Polymerausbeute nach der Reinigung durch Umfällen in Methanol. Eine zu hohe Pyrolysetemperatur führt ebenfalls zu reduzierten Ausbeuten. Bei hohen Temperaturen liegen die Ausbeuten schon vor der Aufreinigung deutlich unter 100%, was ein Entstehen von gasförmigen Produkten vermuten lässt, die nicht in der Abscheidungskammer kondensieren. Nach dem Umfällen nimmt die Ausbeute weiter ab und liegt für T_p : 600 bis 660 °C bei unter 35% (Abbildung 47).

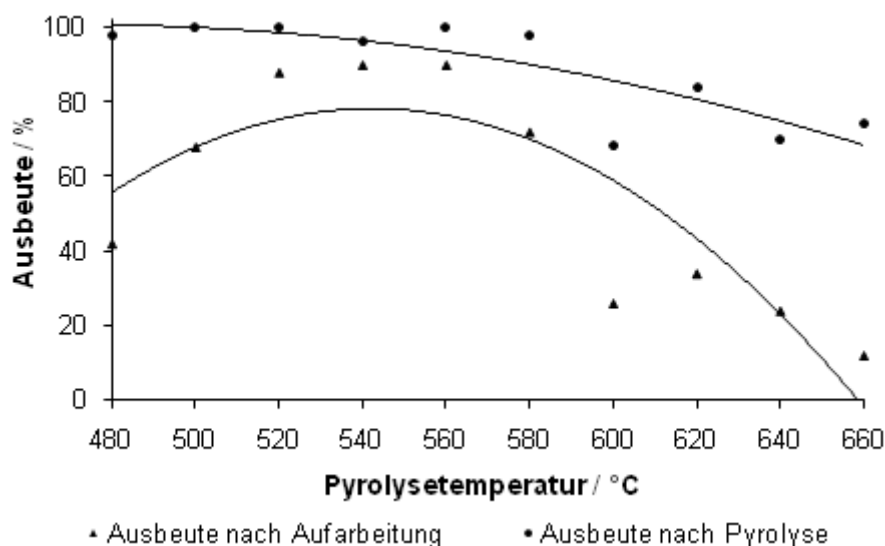


Abbildung 47. Ausbeute an Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur (T_p) vor und nach der Aufarbeitung durch Umfällen.

Durch die gute Löslichkeit des Polymers bei Raumtemperatur in gängigen Lösungsmitteln wie THF oder Chloroform ist die Analyse der Proben durch NMR-Spektroskopie möglich. Mit Hilfe der 2D-Spektren wurde eine Strukturaufklärung für Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) durchgeführt. Das ^1H -Spektrum zeigt Signale, die die lineare Struktur des Polymers bestätigen (Abbildung 48).

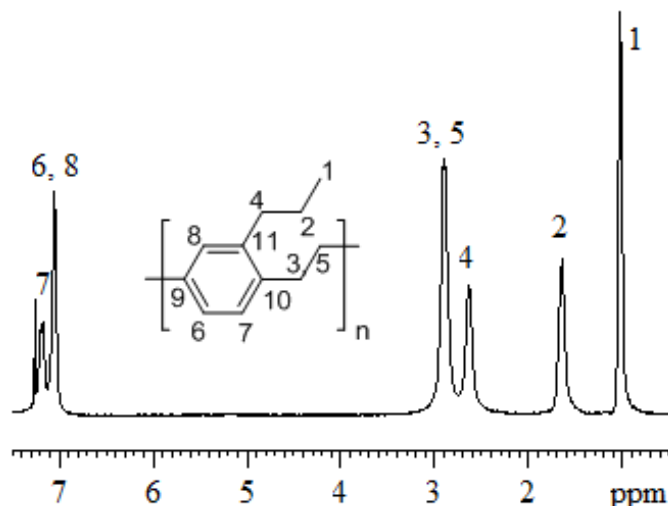


Abbildung 48. ^1H -NMR (300 MHz) von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) in CDCl_3 bei Raumtemperatur. Gezeigt sind die Signale der aromatischen Wasserstoffatome (6-8), der aliphatischen Gerüst-Atome (3,5) und die der Seitenketten (1,2 und 4) mit der Zuordnung zur ebenfalls abgebildeten Struktur des Polymers auf die sich in weiteren Spektren bezogen wird.

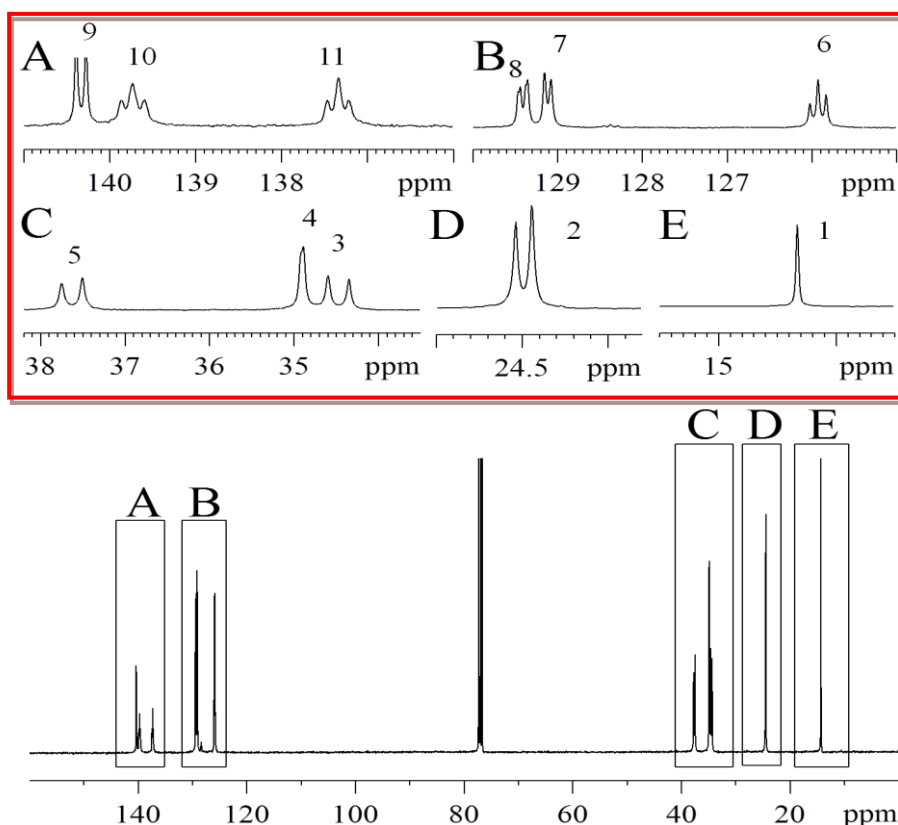


Abbildung 49. ^{13}C -NMR von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) in CDCl_3 mit Vergrößerungen der einzelnen Signale (A-E) um zu zeigen, dass es sich jeweils um eine Gruppe von Signalen handelt.

Ein ^{13}C -Spektrum des Polymers zeigt die Signale der Kohlenstoffatome bei den vermuteten Verschiebungen. Jedoch sind für einige Kohlenstoffatome anstelle von einzelnen Signalen Gruppen von Signalen zu sehen (Abbildung 49). Diese multiplen Signale werden durch eine „Kopf-Schwanz“- „Kopf-Kopf“- und „Schwanz“-„Schwanz“-Verknüpfung der Monomere im Polymergerüst hervorgerufen. Das Radikal am Kettenende steuert somit nicht die Anknüpfung des reaktiven Diradikals. Dieses Verhalten ist bereits für PPX, hergestellt durch den Gilch-Prozess oder durch CVD von Estern der α , α' -Dihydroxy-*p*-xylol, bekannt.^[15, 32] Die Signalmultiplizität tritt vor allem für das Grundgerüst auf. Für die Seitenkette wird diese Aufspaltung, je mehr man sich von Polymergerüst entfernt, tendenziell immer geringer (bes. länger-kettige alkyl-substituierte PPX).

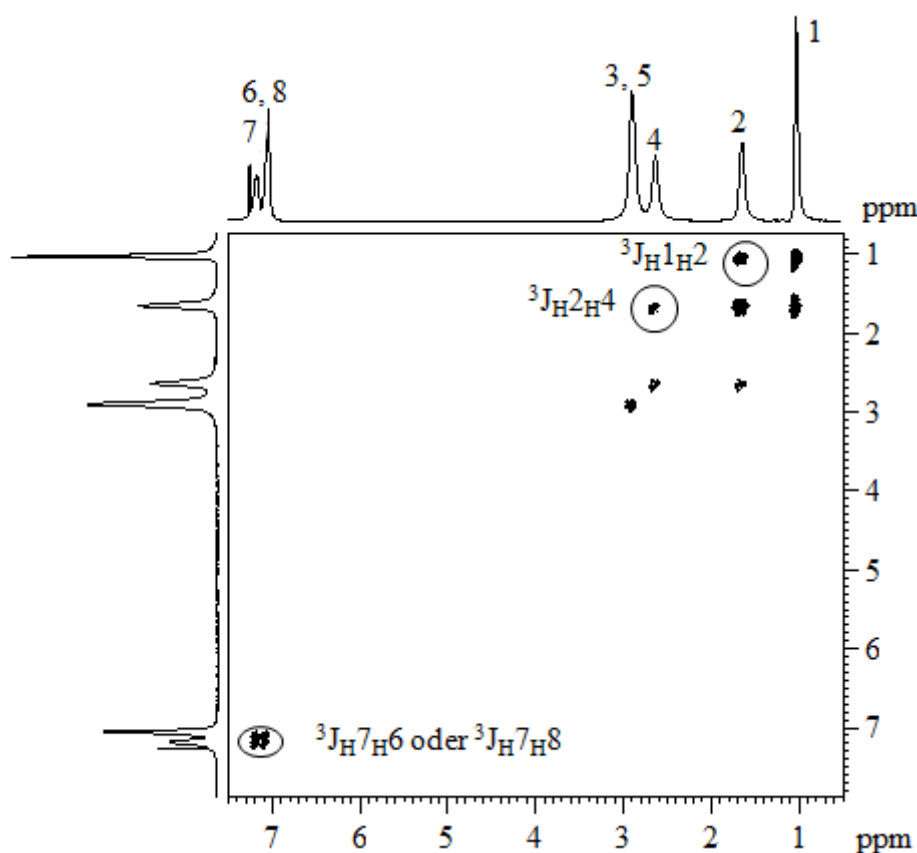


Abbildung 50. ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) ermöglicht die Zuordnung der Signale in der Seitenkette. Besonders wichtig ist es, dass Wasserstoffatom (6) oder (8) kein benachbartes Wasserstoffatom haben.

Die Auswertung des ^1H , ^1H -COSY-Spektrums (Abbildung 50) ermöglicht insbesondere die Zuordnung der Signale der Seitenkette ($^3J_{\text{H}1\text{H}2}$ und $^3J_{\text{H}2\text{H}4}$). Ebenso wichtig ist die Zuordnung der Kopplungen der aromatischen Wasserstoffatome. Es wird deutlich, dass Wasserstoffatom H7 nicht das einzelne Wasserstoffatom ist, sondern entweder eine 3J -Kopplung zu H6 oder H8 zeigt.

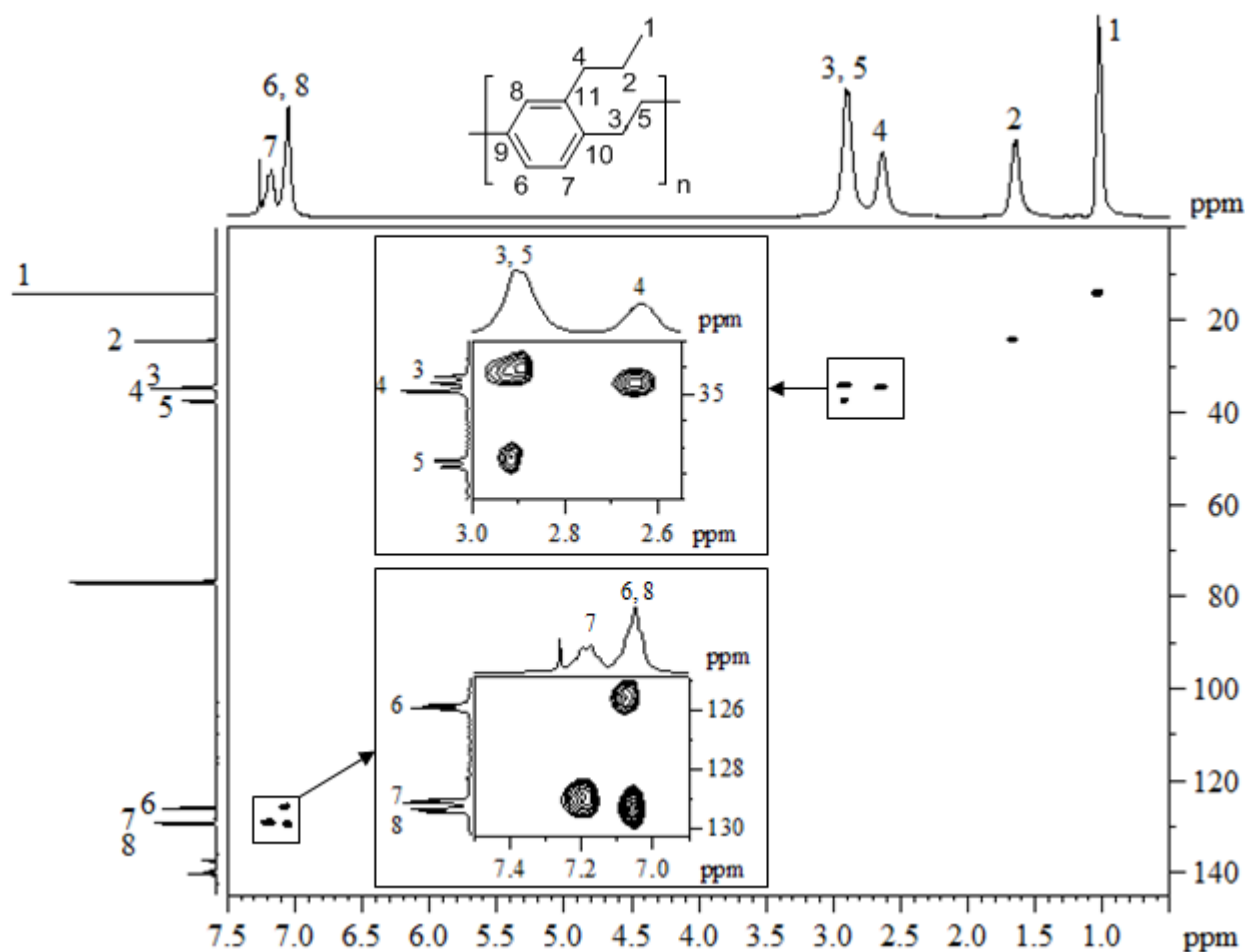


Abbildung 51. ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) in CDCl_3 .

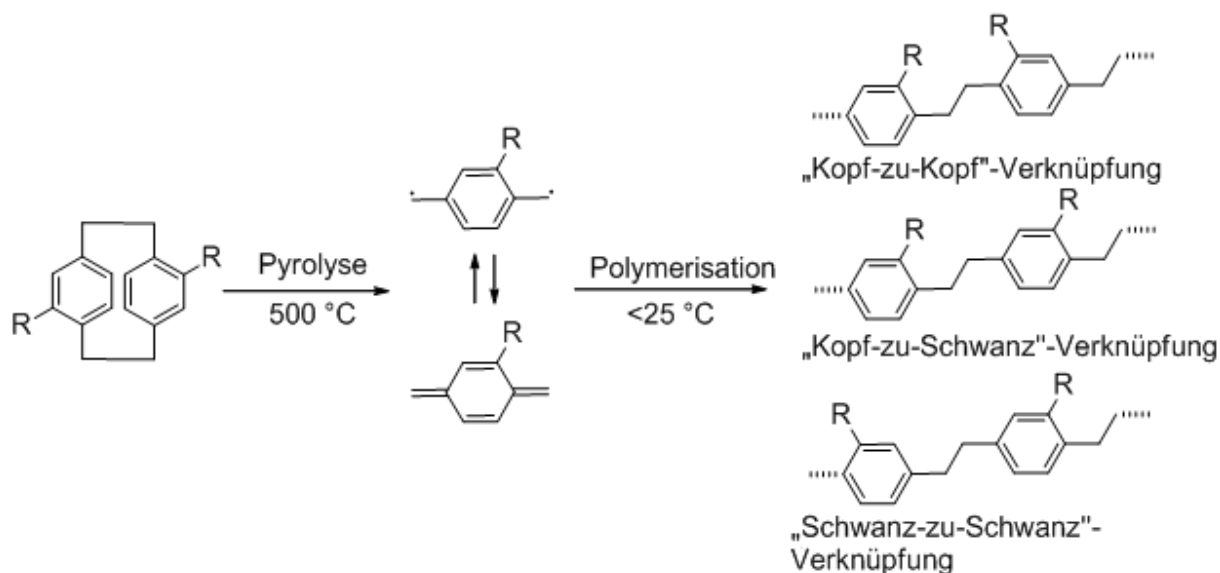


Abbildung 52. Mögliche Polymerstruktur, ausgehend von einem *p*-Xylol-Diradikal.

Das ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum zeigt die direkte Kopplung von Kohlenstoff zu Wasserstoff ($^1J_{\text{CH}}$) (Abbildung 51). Hierbei wird deutlich, dass trotz Aufspaltung der Kohlenstoffsignale nur ein breites Signal des jeweiligen Wasserstoffatoms zugeordnet werden kann. Hiernit wird die bereits

vermutete Anwesenheit von „Kopf-zu-Kopf“- , „Kopf-zu-Schwanz“- , und „Schwanz-zu-Schwanz“-Verknüpfung (Abbildung 52) innerhalb des Polymers weiter bekräftigt.

Das ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) (Abbildung 53) zeigt, dass die Struktur des Polymers nicht vollständig aufgelöst wird, da durch die unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten innerhalb des Polymers die Kohlenstoffatome C3 und C5 nicht eindeutig zugeordnet werden können. Das Spektrum ermöglicht es jedoch, die aromatischen Kohlenstoffatome zuzuordnen. So wird die fehlende Kopplung zu H4 genutzt, um Kohlenstoffatom C6 zu zuordnen. Das Wasserstoffatom H7 koppelt mit dem quartären Kohlenstoffatom C10, H6 und H8 mit dem quartären Kohlenstoffatom C9. Das quartäre Kohlenstoffatom C11 ist das einzige, das eine Kopplung zu H2 in der Seitenkette zeigt. Diese Zuordnung der Signale der resultierenden Polymerstruktur findet sich in Abbildung 48.

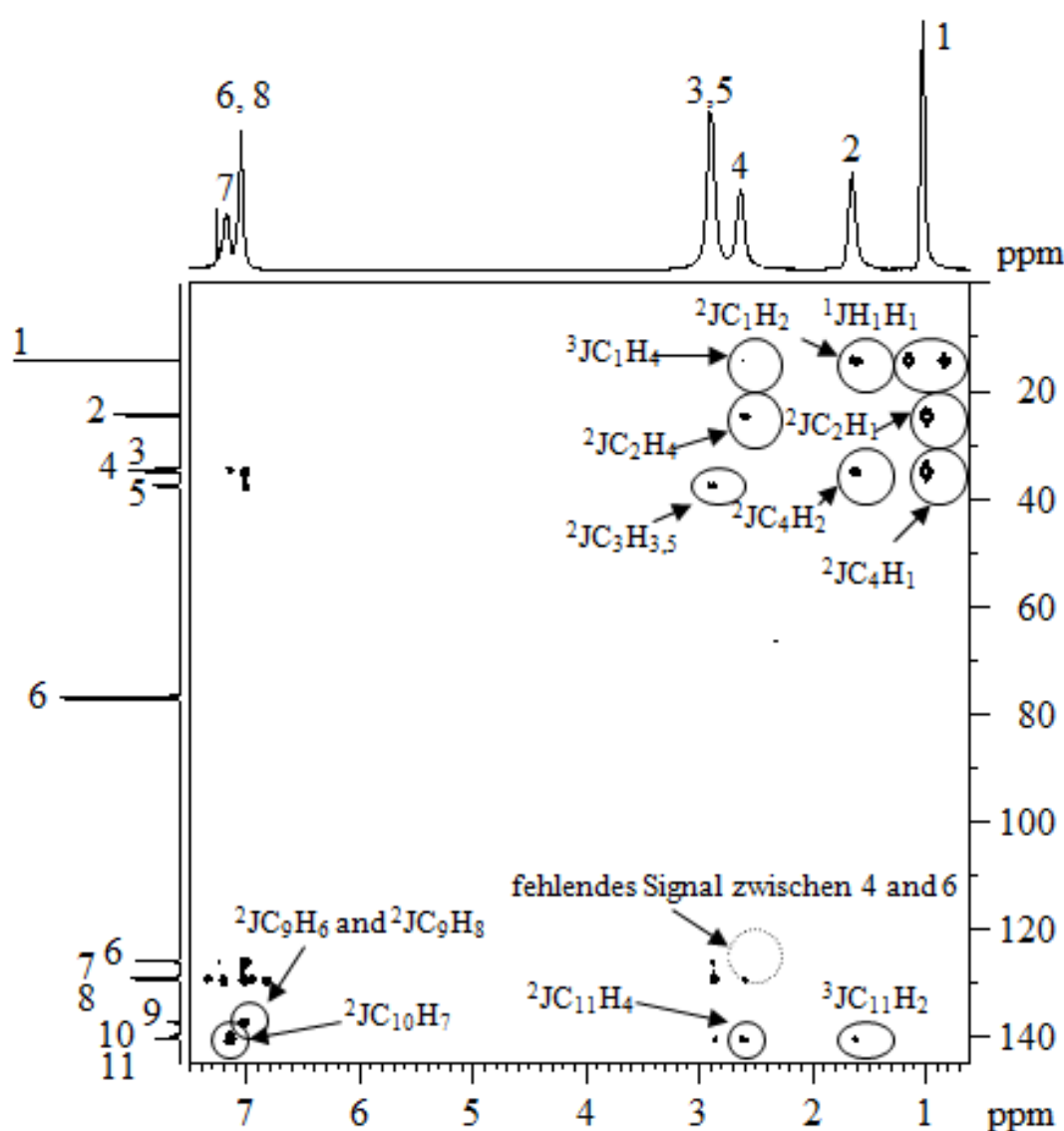


Abbildung 53. ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) in CDCl_3 .

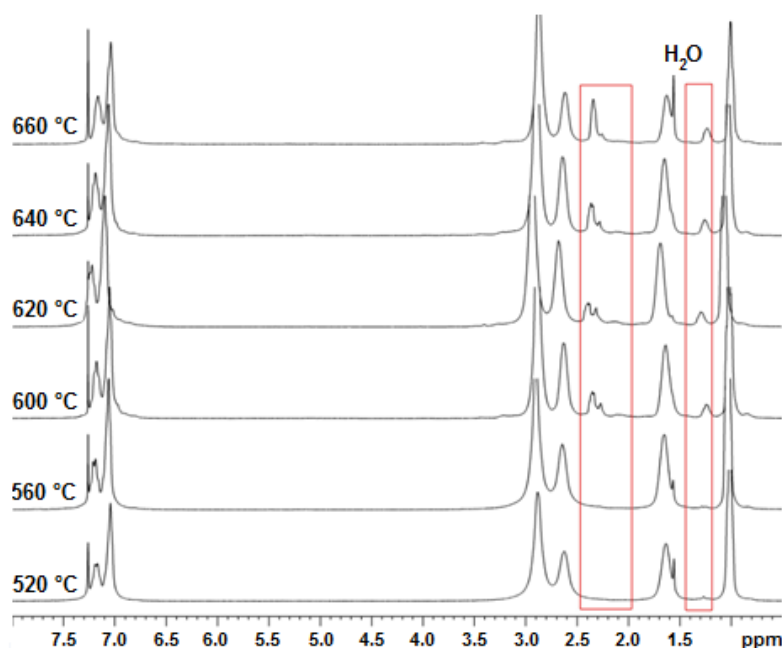


Abbildung 54. Übereinander angeordnete ¹H-NMR-Spektren von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) in CDCl₃, hergestellt bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen.

Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) (Abbildung 54), hergestellt bei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen, zeigt das Auftreten zusätzlicher Signale bei Temperaturen ab 600 °C. Dieses Ergebnis, sowie die drastische Erhöhung der Glasübergangstemperatur sprechen für eine Zerstörung der linearen Polymerstruktur bei höheren Pyrolysetemperaturen. Das Auftreten der zusätzlichen Signale kann mit dem vermehrten Auftreten von Oligomeren und der damit verbundene erhöhte Anzahl von Kettenenden begründet werden. Ebenfalls denkbar wäre eine Wasserstoffübertragungsreaktion von der Seitenkette auf das reaktive Kettenende. Zur Herstellung von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) sollten daher Temperaturen zwischen 500 und 580 °C verwendet werden, wobei bei 550 °C die besten Ergebnisse erhalten wurden.

Die gute Löslichkeit des Polymers ermöglicht die Nutzung der Gelpermeationschromatografie (GPC), um mittlere Molekulargewichte der hergestellten Polymere abzuschätzen. In Abbildung 55 sind die Molekulargewichtsverteilung bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen des hergestellten Propyl-PPX logarithmisch aufgetragen. Es wird deutlich, dass mit steigender Pyrolysetemperatur *T_p* das mittlere Molekulargewicht abnimmt.

Durch die Kurvenform der besonders bei niedrigen Temperaturen hergestellten Polymere wird deutlich, dass keine Schulz-Flory-Verteilung vorliegt und die Anteile im höhermolekularen Bereich in das Ausschlussvolumen hineinlaufen, sodass die mittleren Molekulargewichte noch etwas höher liegen sollten, als die gemessenen Werte.

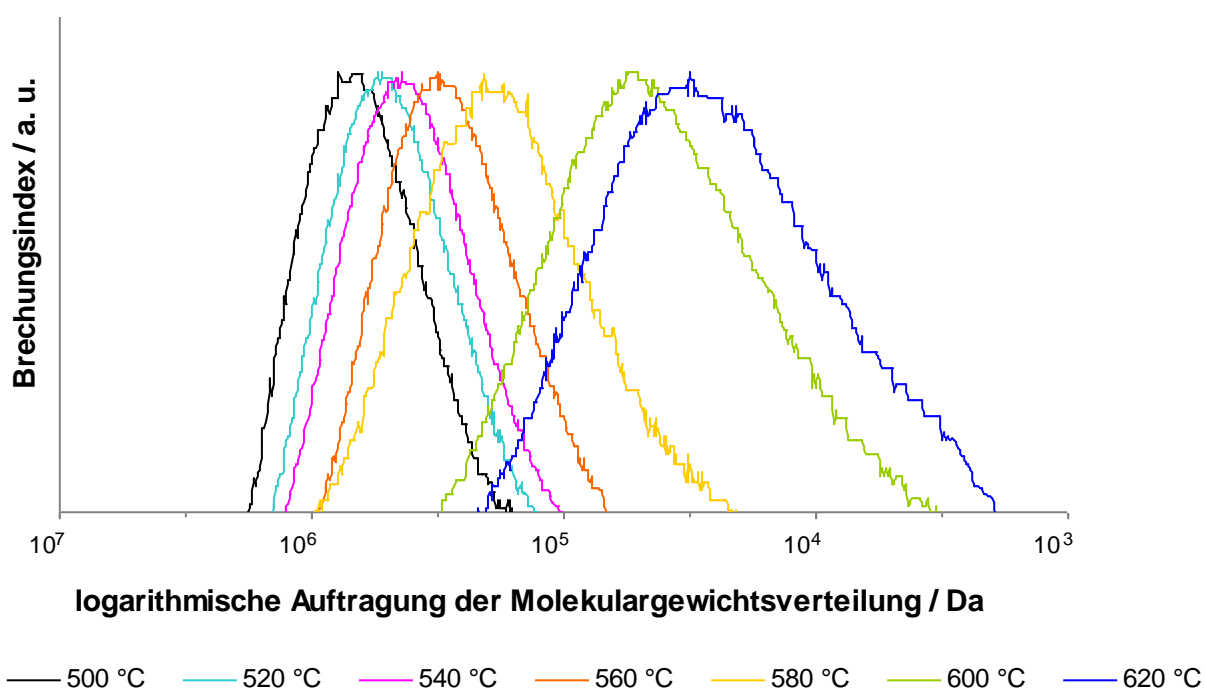


Abbildung 55. Molekulargewichtsverteilungen von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) hergestellt bei Pyrolysetemperaturen zwischen 500 bis 620 °C. Gemessen in THF, zur besseren Darstellung wurde der Brechungsindex normalisiert.

Tabelle 5. Ausbeuten, mittlere Molekulargewichte, Polydispersitäten und Glasübergangstemperaturen von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) hergestellt bei Pyrolysetemperaturen zwischen 480 und 660 °C nach Umfällen in Methanol.

$T_p/^\circ\text{C}$	Ausbeute Pyrolyse/%	nach	Ausbeute nach Auf- arbeitung/%	M_n/Da	M_w/Da	M_p/Da	PD	$T_g/^\circ\text{C}$
480	98		42	-	-	-	-	1.7
500	100		68	400 000	642 000	771 000	1.61	1.6
520	100		88	285 000	506 000	552 000	1.77	1.7
540	96		90	238 000	433 000	448 000	1.87	1.7
560	100		90	171 000	305 000	319 000	1.79	1.3
580	98		72	77 000	240 000	210 000	3.10	1.5
600	68		26	23 000	81 000	59 000	3.47	4.5
620	84		34	13 000	55 000	31 000	4.28	8.2
640	70		24	18 000	67 000	49 000	3.67	9.6
660	74		12	39 000	132 000	76 000	3.36	16.3

Eluent: THF, interner Standard: Toluol, Kalibration mit Polystyrolstandards.

Die detaillierte Auflistung in Tabelle 5 zeigt neben der Abnahme von M_n , M_w und M_p die Zunahme der Polydispersität mit steigender Pyrolysetemperatur. Im optimalen Pyrolysebereich liegt diese im Bereich von 1.6 bis 1.9 (500 bis 560 °C), bei 580 °C schon bei 3.1 und erreicht bei noch höheren Pyrolysetemperaturen Werte zwischen 3.4 bis 4.3. Dies kann als Hinweis gedeutet werden, dass die Polymerisation nicht mehr ohne die Bildung von Nebenprodukten abläuft. Allerdings ist es nicht möglich, absolute Polydispersitäten zu diskutieren. Diese werden nur qualitativ miteinander verglichen. Auffällig ist, dass der Glaspunkt in einem Bereich zwischen 480 °C bis 580 °C konstant zwischen 1.3 °C bis 1.7 °C liegt. Bei Temperaturen zwischen 600 bis 660 °C ist ein starker Anstieg bis auf 16.3 °C zu erkennen, was dafür spricht, dass sich die Polymerstruktur ändert. Eine reine Abnahme des Molekulargewichtes sollte nach Fox und Flory eine geringe Erniedrigung des Glaspunktes verursachen.^[98]

5.2.2 Vergleich der Poly(*n*-alkyl-*p*-xylylen)e

Vergleicht man die Ergebnisse von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) mit denen der Poly(*n*-alkyl-*p*-xylylen)e mit *n*-Alkyl (>3), so sinkt die Stabilität des Präkursormoleküls während des Pyrolyseprozesses weiter. Es können keine präkursorfreen Filme mehr erhalten werden, und die Filme sind direkt nach der Abscheidung opak. Die optimale Pyrolysetemperatur, bezogen auf die Ausbeute, liegt nur noch bei 500 °C. Für Poly(methyl-*p*-xylylen) und Poly(ethyl-*p*-xylylen) können auch bei Temperaturen über 600 °C noch optisch transparente und präkursorfreen Filme erhalten wurden.

Tabelle 6. GPC-Messungen von nicht aufgereinigten *n*-alkylsubstituierten PPX, gemessen in Chloroform.

Polymer	$T_p/^\circ\text{C}$	M_n/Da	M_w/Da	M_p/Da	PD
Poly(<i>n</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen)	500	227 000	598 000	1 174 000	2.6
Poly(<i>n</i> -butyl- <i>p</i> -xylylen) ^a	500	94 000	426 000	369 000	4.5
Poly(<i>n</i> -pentyl- <i>p</i> -xylylen)	500	258 000	950 000	2 190 000	3.7
Poly(<i>n</i> -pentyl- <i>p</i> -xylylen)	550	16 800	59 000	142 000	3.5
Poly(<i>n</i> -hexyl- <i>p</i> -xylylen)	500	152 000	400 000	839 000	2.6
Poly(<i>n</i> -heptyl- <i>p</i> -xylylen)	500	12 200	477 000	129 000	3.9
Poly(<i>n</i> -octyl- <i>p</i> -xylylen)	500	64 500	228 000	65 200	3.5

^a Probe wurde in THF gemessen, konventionelle Kalibration.

Vergleicht man die GPC-Ergebnisse für PPX mit längeren *n*-Alkylseitenketten, in diesem Fall Messungen der nicht gereinigten Polymere, so wird deutlich, dass die mittleren Molekulargewichte bei 500 °C im Bereich von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) liegen. Bei 550 °C tritt eine deutliche Verringerung des mittleren Molekulargewichtes und eine Erhöhung der Polydispersität ein (Tabelle 6). Generell liegen die Polydispersitäten dieser Polymere leicht höher als bei Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen).

Betrachtet man die Polymerausbeute, so sinkt diese mit steigender Alkylkettenlänge von einer quantitativen Umsetzung bei Me- bis Propyl-PPX zu Octyl-PPX. Die Kontaktwinkel liegen bei allen alkylsubstituierten PPX bei 98 bis 100°. Nur Me-PPX zeigt mit 94° einen leicht geringeren Wert. Im Vergleich zu Parylene N (85°^[99]) und Parylene C (90°^[99]) sind die Werte etwas höher, liegen jedoch genau wie diese im hydrophoben Bereich. Die Elementaranalyse liefert für alle Polymere sehr gute Werte mit einer maximalen Abweichungen des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes von 0.5%. Nach Reinigung der Polymere zeigen alle Proben einen einstufigen thermischen Abbau. Die thermische Stabilität fällt mit Verlängerung der Alkylkette etwas ab ($T_{5\%}$ zwischen 469 bis 428 °C), liegt aber im Bereich der technischen Parylene.

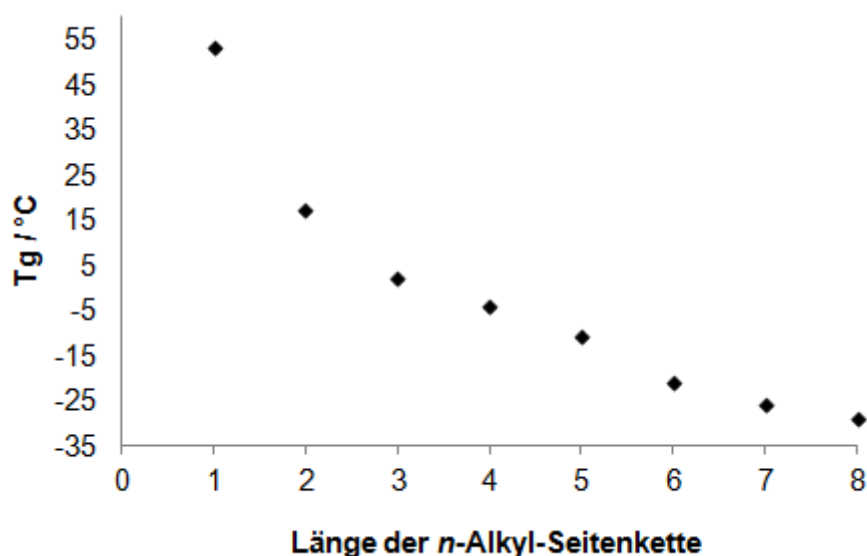


Abbildung 56. Abnahme der Glasübergangstemperatur der Poly(*n*-alkyl-*p*-xylylen)e mit Zunahme der *n*-Alkyl-Seitenkettenlänge.

Die Glasübergangstemperatur zeigt, wie erwartet, eine Absenkung bei steigender Kettenlänge (Abbildung 56). Dieses Ergebnis bestätigt erste Studien von Gorham.^[17] Ab der Substitution mit einer Propyl-Kette liegen die Glasübergangstemperaturen deutlich unter Raumtemperatur (2 bis -29 °C), sodass von einer guten Dehnbarkeit der Filme ausgegangen werden kann. Die gemessenen Werte für Me-PPX (53 °C) und Et-PPX (17 °C) sind mit Literaturwerten (50-60 °C und 25 °C^[18]) vergleichbar. Me-PPX weist eine Schmelztemperatur von 245 °C auf (Literaturwerte

(200 bis 210 °C^[18]). Für Et-PPX und Propyl-PPX, hergestellt durch temperaturkontrollierte Abscheidung aus dem monofunktionalisierten Präkursor, sind in der Literatur Schmelzpunkte zwischen von 160 und 185 °C angegeben.^[17] Diese können nicht bestätigt werden.

Tabelle 7. Ausbeute, Pyrolysetemperaturen, Verdampfungstemperaturen, Elementaranalyse, Kontaktwinkelmessungen, Thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie der Poly(*n*-alkyl-*p*-xylylen)e.

Summenformel	R	T _{vap} /°C	T _p /°C	Ausbeute/%	Kontaktwinkel ^d /°	Elementaranalyse ber. (gef.)		thermische Analyse		
						C/%	H/%	T _{5%} /%, T _{max} /%	T _g /°C	T _m /°C
(C ₉ H ₁₀) _n	Me	87	600	quant.	94 ± 3 ^a	91.47 (91.25)	8.53 (8.57)	469, 491	53	245
(C ₁₀ H ₁₂) _n	Et	110	640	quant.	97 ± 2 ^a	90.85 (90.71)	9.15 (9.18)	463, 489	17	- ^e
(C ₁₁ H ₁₄) _n	Prop	120	550	quant., (90 ^c)	99 ± 2 ^a 98 ± 3 ^b	90.35 (90.19)	9.65 (9.73)	459, 488	3	- ^e
(C ₁₂ H ₁₆) _n	Bu	127	500	88 ^c	98 ± 3 ^b	89.94 (89.66)	10.06 (10.04)	444, 485	-4	118
(C ₁₃ H ₁₈) _n	Pent	130	500	64 ^c	99 ± 2 ^b	89.59 (89.61)	10.41 (10.46)	439, 485	-11	110
(C ₁₄ H ₂₀) _n	Hex	143	500	70 ^c	98 ± 3 ^b	89.29 (89.33)	10.71 (10.72)	440, 487	-21	121
(C ₁₅ H ₂₂) _n	Hept	155	500	65 ^c	100 ± 2 ^b	89.04 (89.21)	10.96 (10.88)	430, 486	-26	120
(C ₁₆ H ₂₄) _n	Oct	185	500	44 ^c	99 ± 2 ^b	88.82 (89.29)	11.18 (11.02)	428, 484	-29	117

^a Film gemessen wie abgeschieden, ^b aus Lösung erhaltener Film, ^c Ausbeute nach Umfällen in MeOH,

^d Kontaktwinkel wurden mit einem Tropfenvolumen zwischen 10 und 15 µl bestimmt, der Mittelwert wurde aus 15-20 Messungen ermittelt, ^e in einem Temperaturbereich zwischen 25 und 400 °C wurde kein Schmelzpeak gefunden (Heizrate: 20 °C/min).

Allerdings finden sich für PPX substituiert mit Butyl- bis Octyl-Ketten wieder Schmelzpunkte zwischen 110 bis 121 °C. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, dass eine Methylgruppe im Gegensatz zu einer Ethyl- oder Propyl-Gruppe, die Kristallisation des PPX nicht komplett unterdrücken kann. Begünstigt wird dieses Verhalten zusätzlich durch die bereits diskutierten Verknüpfungsmöglichkeiten in der Polymerkette (Abbildung 52). Bei längeren linearen Alkylketten wäre jedoch eine Kristallisation dieses PPX möglich.

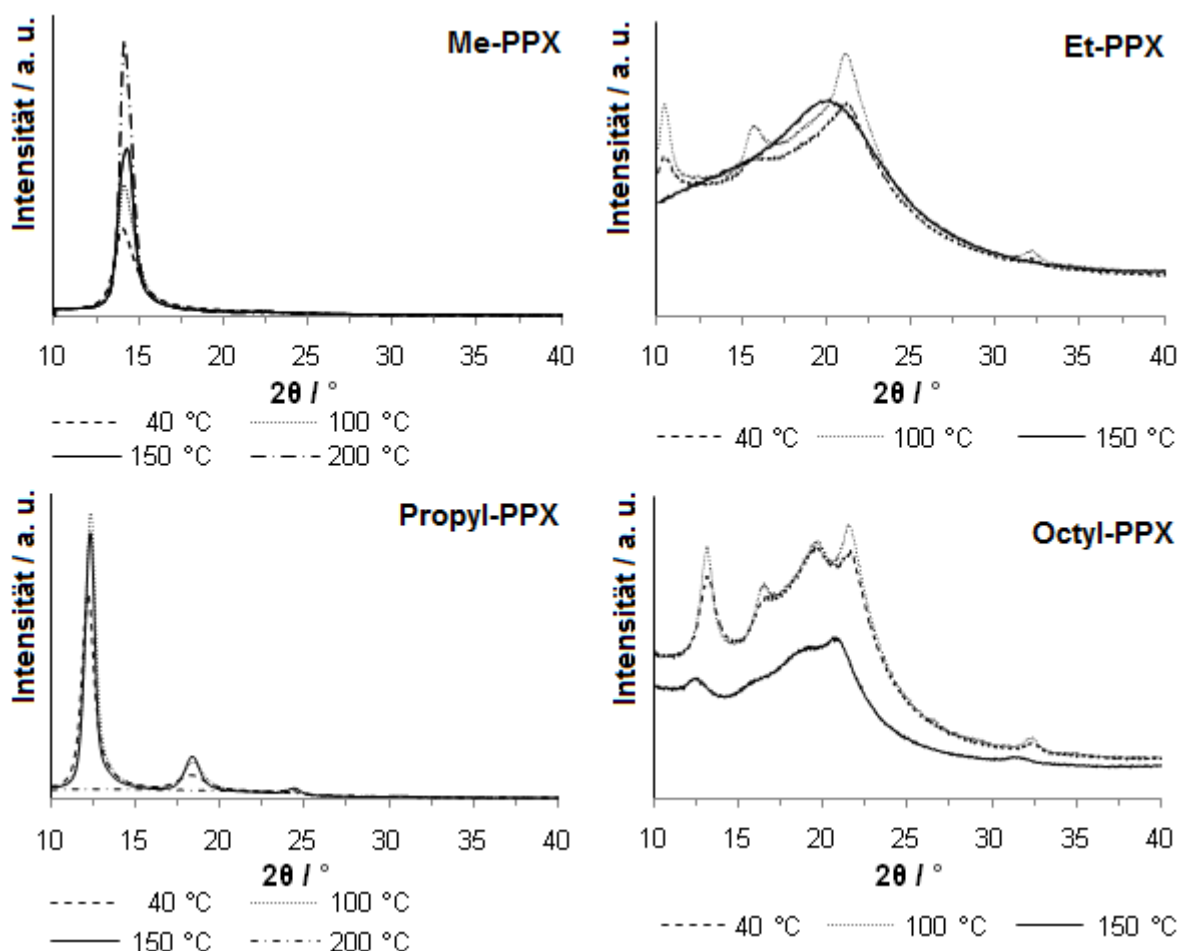


Abbildung 57. Röntgenweitwinkeldiffraktogramme von Me-PPX (3a) Et-PPX (3b), Prop-PPX (3c) und Octyl-PPX (3h) jeweils wie abgeschieden und bei 40 °C getrocknet, 72 Stunden bei 100 °C, 72 Stunden bei 150 °C und 72 Stunden bei 200 °C getempert. Aufgenommen wurde bis zu einem Winkel von 90° in dem nicht gezeigten Bereich finden sich keine Reflexe.

Betrachtet man die Röntgenweitwinkeldiffraktogramme der Polymere, stellt man für Me-PPX einen hohen Anteil an Kristallinität fest, der sich in einem relativ engen Reflex bei etwa 14° äußert (Vergleichbar zu Parylene N). Tempern bei 100, 150 und 200 °C erhöhen diesen Reflex bzw. die Kristallinität zusätzlich. Für Et-PPX findet man ebenfalls einen stark ausgeprägten Reflex bei 12° sowie zwei weitere breite Reflexe geringerer Intensität bei 18° und 24°, was im Wi-

derspruch zur DSC-Messung steht, die keinen Schmelzpunkt zeigt. Ein Tempern bei 100 °C bewirkt eine Erhöhung der Intensität des Reflexes. Bei 150 °C nimmt diese wieder ab und bei 200 °C wird nur noch ein Halo gemessen. Für Propyl-PPX und Octyl-PPX, exemplarisch für die langkettigen alkylsubstituierten PPX werden nur noch weniger ausgeprägte Reflexe und ein sehr breiter Halo gemessen. Ein Tempern bewirkt eine Verringerung der Reflexintensität die bei Octyl-PPX bei 150 °C nur noch zu einem Halo mit sehr breiten Reflexen führt.

Die aufgenommenen UV/Vis-Spektren der Alkyl-PPX (Schichtdicke 2-5 µm) zeigen für Me-PPX, Et-PPX und Prop-PPX eine sehr gute optische Transparenz im Bereich zwischen 300 bis 800 nm. PPX mit längeren Alkylketten zeigen eine geringere Transparenz, welche sich durch eine geringe optische Trübung bemerkbar macht. Die Absorption zwischen 200 und 300 nm ist für die PPX zu erwarten ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge).

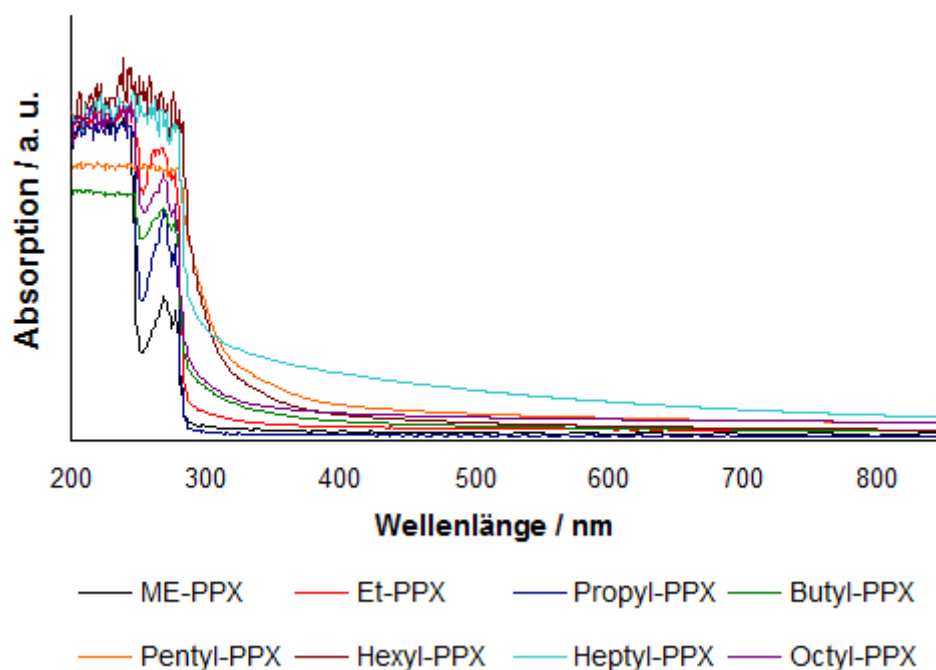


Abbildung 58. UV/Vis-Spektren der n-alkylsubstituierten PPX bei Wellenlängen zwischen 200 und 850 nm und einer Filmdicke von 3-5 µm.

Für Zug-Dehnungs-Experimente wurden für Me-PPX, Et-PPX und Prop-PPX via CVD hergestellte Filme verwendet, da diese nebenproduktfrei hergestellt wurden. Hierbei zeigt Me-PPX mit 2.53 GPa wie erwartet das höchste E-Modul. Mit Kettenverlängerung nimmt dieses ab, wobei die maximale Bruchdehnung zunimmt. Für Prop-PPX bis Octyl-PPX wurden Filme aus Lösung gegossen. Hierbei zeigte sich ebenfalls die Abnahme des E-Moduls mit steigender Kettenlänge. Die Maximale Bruchdehnung zeigt keinen eindeutigen Trend und liegt bei allen Proben zwischen 220 bis 300%.

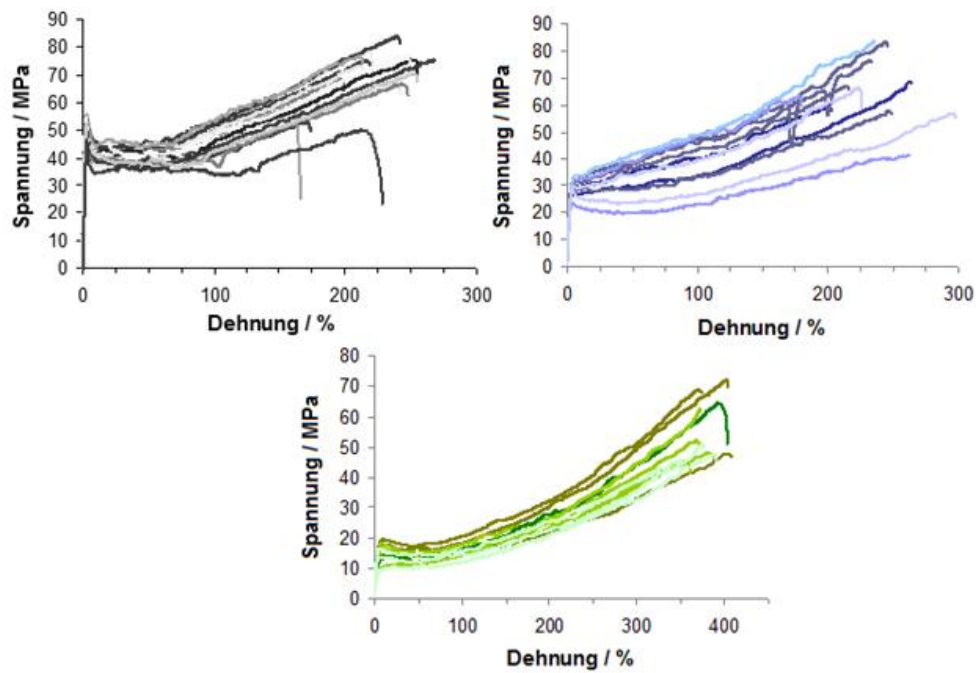


Abbildung 59. Zug-Dehnungs-Diagramme des Me-PPX (grau), des Et-PPX (blau) und des Prop-PPX (grün), hergestellt durch CVD bei einer Abscheidungs-temperatur von 0 °C.

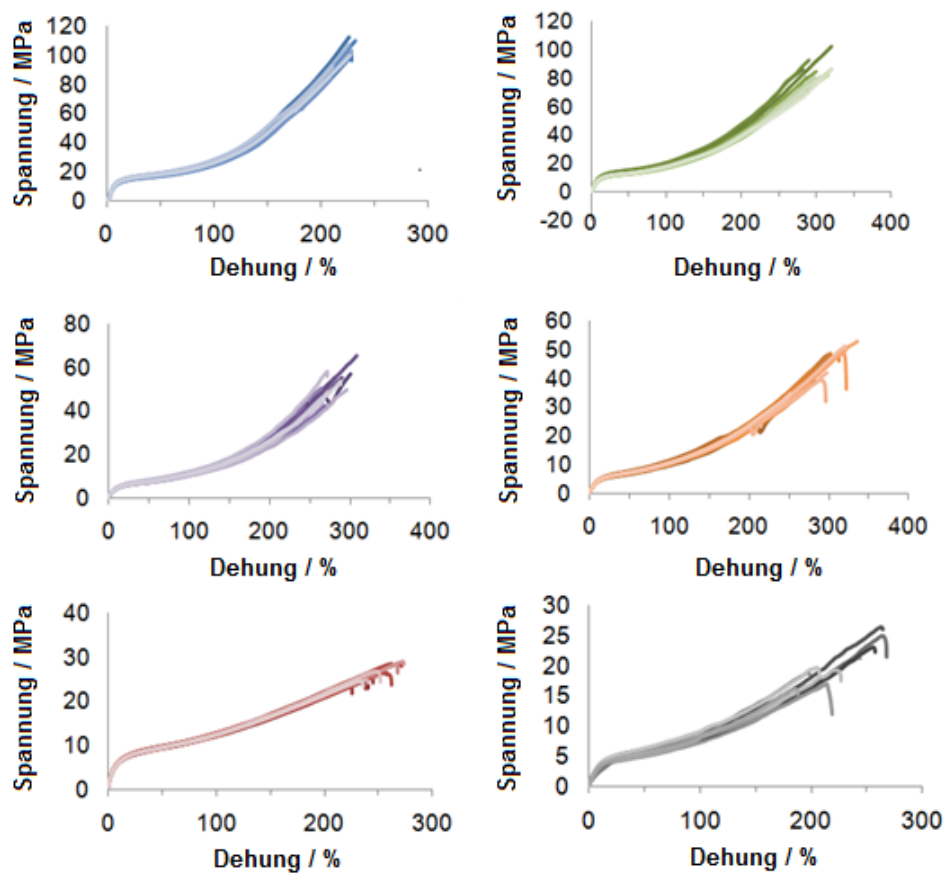


Abbildung 60. Zug-Dehnungs-Diagramme von aus Lösung gegossenen Prop-PPX- (blau), Butyl-PPX- (grün), Pentyl-PPX- (violett), Hexyl-PPX- (orange), Heptyl-PPX- (rot), Octyl-PPX-Filmen (grau).

Tabelle 8. Mechanische Daten der Poly(*n*-alkyl-*p*-xylylen)e.

Polymer	T _p /°C	mittlere Filmdicke/μm	E-Modul ^d /MPa (Standardabweichung/%)	maximale Dehnung ^d /‰ (Standardabweichung/%)
Me-PPX ^a	620	20	2.51 (±23) ^c	230 (±15)
Et-PPX ^a	620	25	1.08 (±7) ^d	235 (±13)
Propyl-PPX ^a	550	40	0.42 (±18)	380 (±5)
Propyl-PPX ^b	530	177	0.31 (±7)	220 (±4)
Butyl-PPX ^b	525	197	0.16 (±16)	300 (±5)
Pentyl-PPX ^b	500	171	0.12 (±6)	250 (±5)
Hexyl-PPX ^b	500	72	0.06 (±3)	290 (±7)
Heptyl-PPX ^b	500	42	0.06 (±4)	270 (±7)
Octyl-PPX ^b	500	36	0.04 (±14)	230 (±13)

^a Vermessen wie abgeschieden, ^b Filme aus Lösung gegossen, ^c Literaturwerte: Me-PPX: 2.76 GPa, 230% (CVD)^[2], 1.90 GPa, 1-6% (Gilch)^[16]; Et-PPX: 1.21 GPa, 275% (CVD)^[2], ^d in Klammern ist die Standardabweichung angegeben.

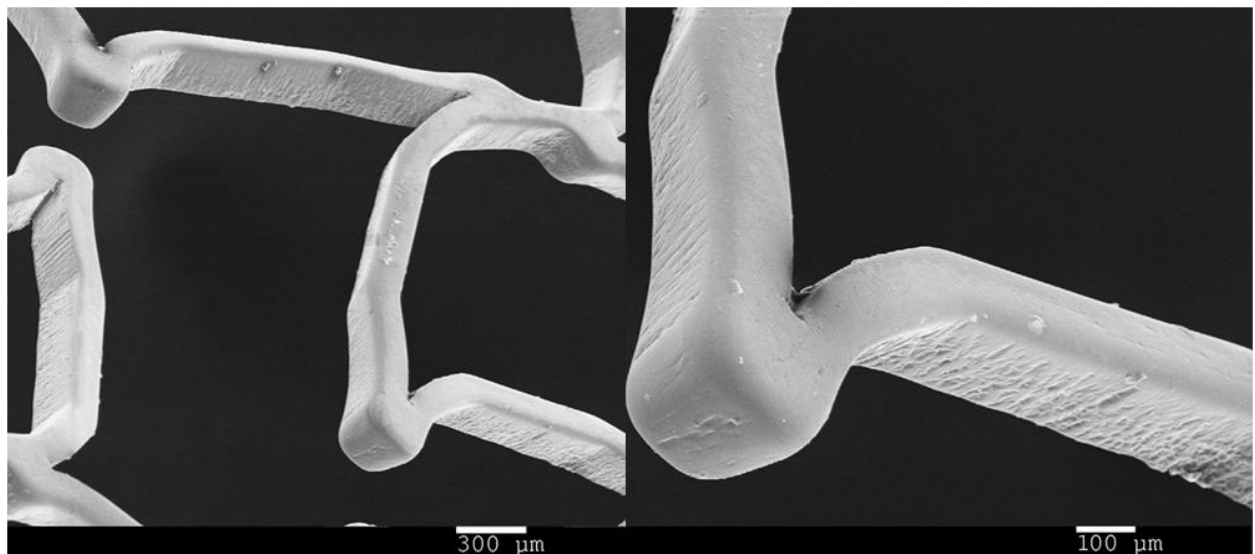


Abbildung 61. SEM-Aufnahmen eines expandierten Stentmodells beschichtet mit Propyl-PPX (Filmdicke: 3.1 μm).

Aufgrund der guten mechanischen Eigenschaften wurde eine Propyl-PPX-Beschichtung durch CVD auf ein Stentmodell aufgebracht und die Abscheidungseigenschaften im SEM untersucht. (Abbildung 61) Hierbei zeigte sich, dass der Film strukturgetreu abgeschieden werden konnte. Eine Untersuchung des Stents nach Dehnung zeigte die unversehrte Polymerschicht (Schichtdicke: 3 μm) auch nach mechanischer Belastung.

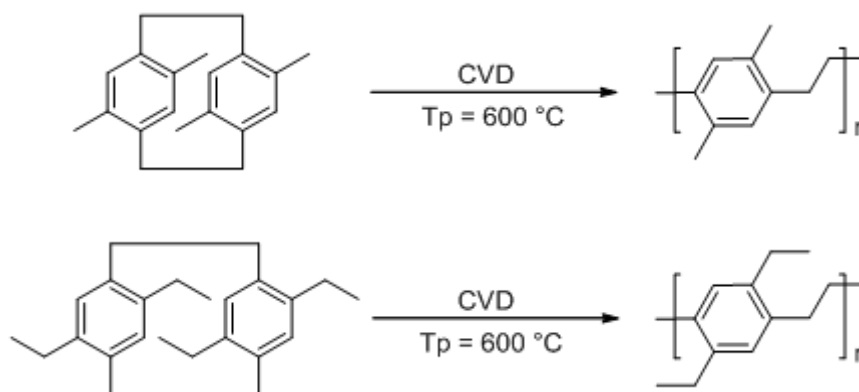
5.2.3 Poly(2,5-dialkyl-*p*-xylylen)e

Abbildung 62. Herstellung von Poly(2,5-dialkyl-*p*-xylylen)e durch CVD.

5.2.3.1 Poly(2,5-dimethyl-*p*-xylylen)

Für die Herstellung von Poly(2,5-dialkyl-*p*-xylylen) wurden zwei verschiedene Pyrolysetemperaturen gewählt und mit einer Abscheidungstemperatur von 0 °C gearbeitet. Bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C konnten stabile, farblose und transparente Filme hergestellt werden, die zur weiteren Analytik genutzt wurden. Bei einer Pyrolysetemperatur von 640 °C wurde nur ein instabiler teilweise gelber und opaker Film erhalten, welcher nicht weiter untersucht wurde. Gelbe und Schwarze Ablagerungen im Pyrolyserohr deuteten darauf hin, dass der Präkursor für Temperaturen über 600 °C nicht geeignet ist und Abbaureaktionen während des CVD-Prozesses stattfinden.



Abbildung 63. Filmproben von Poly(dimethyl-*p*-xylylen); A: glatter transparenter Film abgeschieden auf Aluminiumfolie ($T_p = 600\text{ °C}$), B: dünner Polymerfilm abgeschieden auf den Glaswänden der Abscheidungskammer, C: trüber Film abgeschieden auf dem Target ($T_p = 640\text{ °C}$), für den besseren Kontrast ist der Hintergrund schwarz und weiß.

Der Polymerfilm ist bei Raumtemperatur und unter Rückfluss in gängigen organischen Lösungsmitteln sowie in Xylol unlöslich. Die Elementaranalyse zeigte eine geringe Abweichung von etwa 1% für den Kohlenstoffgehalt. Der Wert für den Wasserstoffgehalt stimmte mit der Theorie gut überein. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Polymer erfolgreich hergestellt werden konnte. Im Infrarotspektrum sind die typischen Banden $C_{\text{arom.}}-H$ und $C_{\text{aliph.}}-H$ zu sehen. Im Vergleich zu Parylene C ist der durch DSC bestimmte Glaspunkt des Poly(2,5-dimethyl-*p*-xylylen)s etwas höher und liegt bei 95 °C, ist jedoch nicht sehr stark ausgeprägt.

Der Schmelzpeak liegt bei 352 °C und somit zwischen dem von Parylene N und Parylene C. Es sind keine Phasenumwandlungen im Temperaturbereich zwischen -50 bis 400 °C zu beobachten. Der Kontaktwinkel ist mit 80° vergleichbar mit dem von Parylene N und liegt wie zu erwarten im hydrophoben Bereich. Die Temperaturstabilität ist wie für alle PPX sehr hoch, liegt aber geringfügig unter der von Parylene N und C. Der typische einstufige Abbau unter Stickstoffatmosphäre deutet auf eine nebenproduktfreie Herstellung des Polymerfilms hin.

Tabelle 9. Vergleich des thermogravimetrischen Abbaus, der differentialkalorimetrischen Analyse, sowie des Kontaktwinkels von Poly(2,5-dimethyl-*p*-xylylen) und technischen PPX Parylene N und Parylene C.

Polymer	T _g /°C	T _m /°C	T _{2%, 5%, 10%} /°C	Kontaktwinkel/°
	Lit./gemessen	Lit./gemessen	gemessen	Lit./gemessen
Parylene N	unter RT ^a /-	420 ^[5, 95, 100] /210, 235, 300 ^b	466, 477, 483 ^c	81 ^[99] /-
Parylene C	(50-)80 ^a /76	290 ^[5, 100] /283	464, 475, 483 ^c	90 ^[99] /-
Me ₂ -PPX	100 ^[16] /95	-/ 352	418, 449, 461	-/80

^a die Glasübergangstemperaturen der Polymere werden kontrovers diskutiert^[2, 16, 95, 101], ^b hierbei handelt es sich um Phasenumwandlungen^[95], ^c einstufiger Abbau^[94]

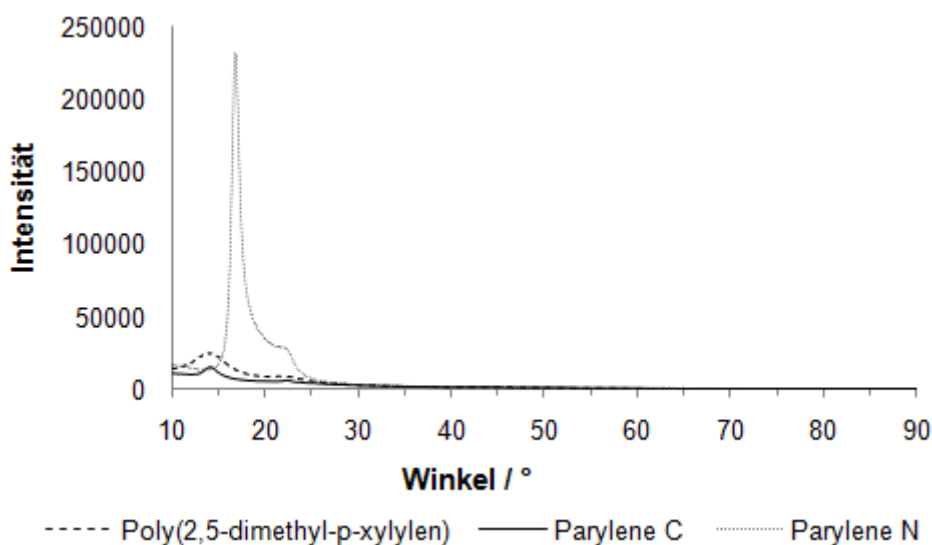


Abbildung 64. Röntgenweitwinkeldiffraktogramme von Parylene C, Parylene N und Me₂-PPX abgelesen bei 0 °C auf Aluminiumfolie.

Vergleicht man die Diffraktogramme von Poly(2,5-dimethyl-*p*-xylylen) mit Parylene C, so werden vergleichbare Reflexe gefunden. Die Reflexe des Parylene N sind im Vergleich stärker ausgeprägt und schmaler (s. Abbildung 64).

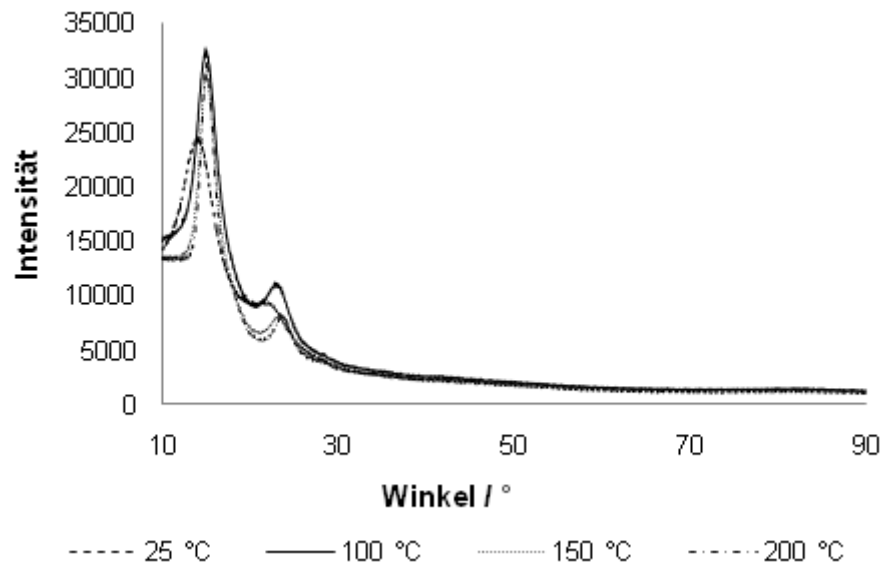


Abbildung 65. Röntgenweitwinkeldiffraktrogramme von Me₂-PPX nach Tempern (je 72 h) bei unterschiedlichen Temperaturen.

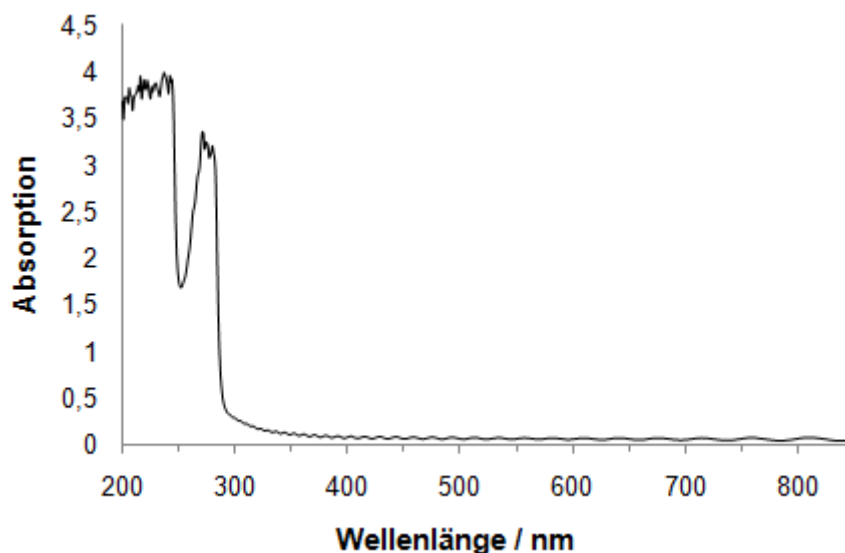


Abbildung 66. UV/Vis-Spektrum eines Poly(dimethyl-*p*-xylylen)-Films mit einer Dicke von etwa 5 µm.

Temperversuche des Films bei 100, 150 und 200 °C führten zu einer Erhöhung der Kristallinität. Schon für das Tempern bei 100 °C (oberhalb der Glasübergangstemperatur) ist eine markante Erhöhung und ein schmaler werden der Reflexe deutlich zu erkennen. Das Tempern bei 150 und 200 °C bewirkt nur noch geringe Änderungen. Eine temperaturabhängige Kristallisation von PPX wurde bereits beschrieben.^[24, 50] Erste mechanische Tests zeigen eine hohe Sprödigkeit der Proben mit einem hohen E-Modul (4.1 GPa bei einer Dehnungsrate von 1 mm/min), eine sehr geringe Bruchdehnung <4% und eine Maximalkraft von 93 MPa für dieses Polymer. Höhere Dehnungsraten führen zum sofortigen Bruch der Probenkörper.

Das UV/Vis-Spektrum bestätigt die sehr gute optische Transparenz und zeigt wie zu erwarten zwischen 200-300 nm die für Aromaten typischen π - π^* -Übergänge.

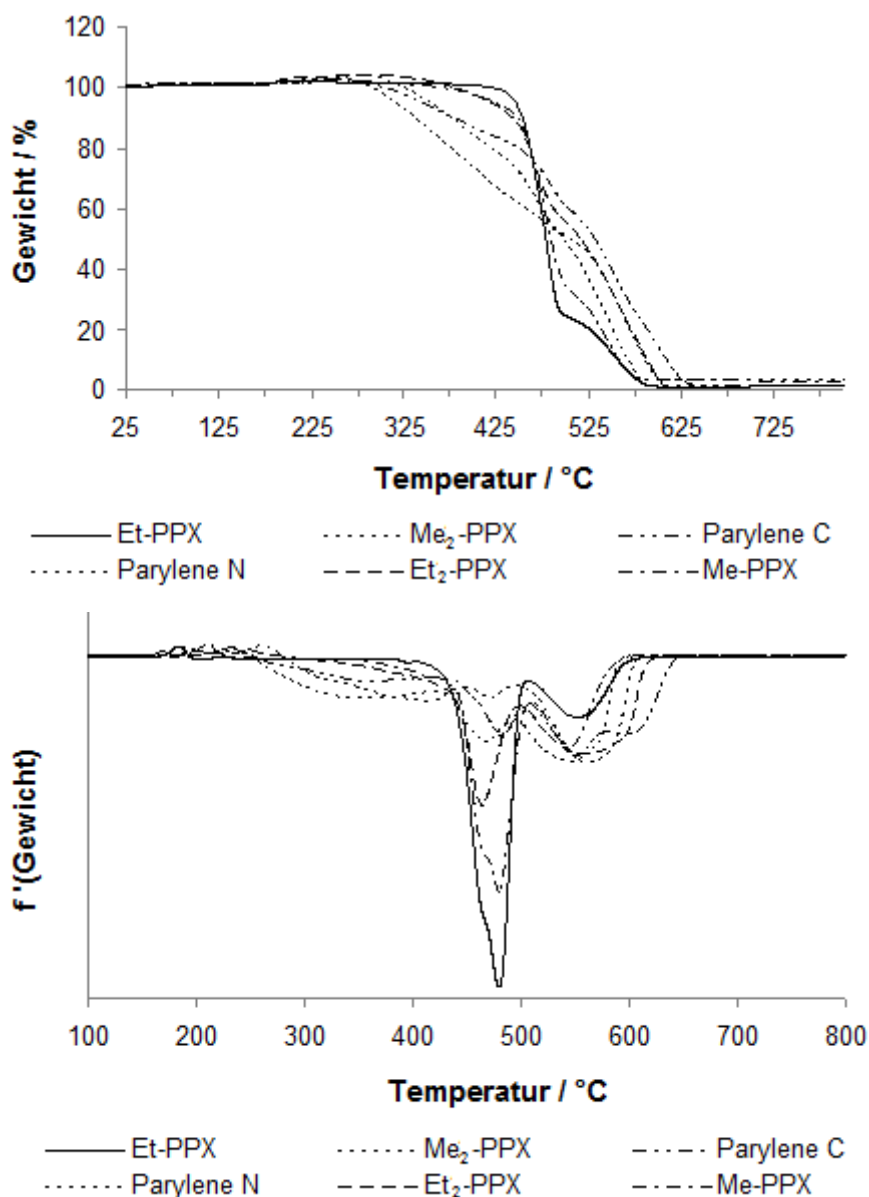


Abbildung 67. Thermischer Abbau von alkylsubstituierten PPX und Parylene N und C, oben: gemessene Abbaukurve in Abhängigkeit der Temperatur, unten: 1. Ableitung der Abbaukurve in Abhängigkeit der Temperatur.

Betrachtet man den Abbau des Polymers unter Luft, so stellt man fest, dass anders als unter Stickstoff, ein mehrstufiger, bei niedrigen Temperaturen beginnender Abbau, stattfindet. Bevor der Abbau stattfindet, beobachtet man eine geringe Gewichtszunahme (1-3%) des Polymers, die durch eine Aufnahme von Sauerstoff und der Bildung von Peroxid-Spezies begründet werden kann. Diese Ergebnisse stehen im Einklang zur Literatur.^[94]

5.2.3.2 Poly(2,5-diethyl-*p*-xylylen)

Die CVD-Beschichtung für Et₂-PPX wurde bei einer Pyrolysetemperatur von 520 °C durchgeführt, wobei ein transparenter farbloser Film in der gesamten Kammer und auf dem Target entstand. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten die erwarteten Banden für aliphatische und aromatische C-H- und C-C-Bindungen.

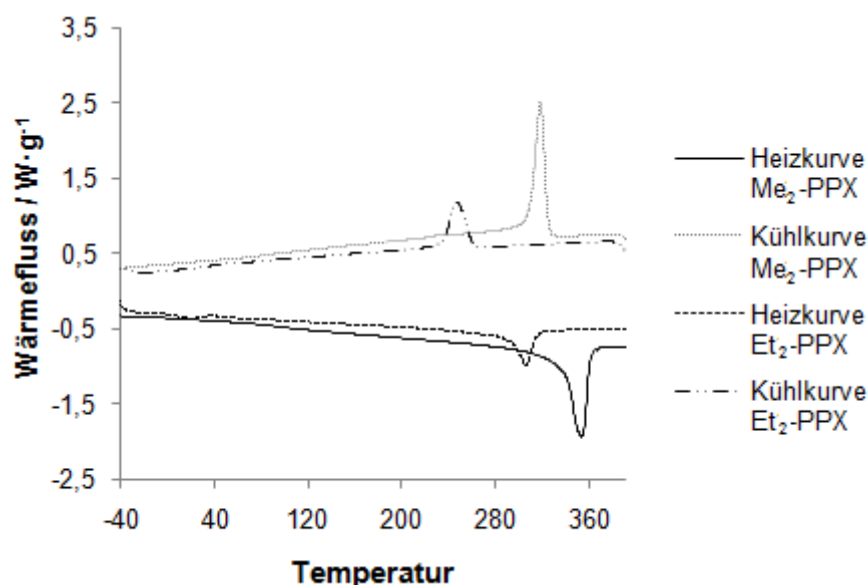


Abbildung 68. Differentialkalorimetrische Untersuchung von Me₂-PPX und Et₂-PPX mit Heiz- und Abkühlraten von 20 °C in einem Temperaturbereich zwischen -100 und 400 °C.

Die Lösungsmittelstabilität ist vergleichbar zu Me₂-PPX. Ein thermischer Abbau unter Stickstoff findet wie bei den technischen Parylen einstufig statt, und die Temperaturstabilität des Films ist wie zu erwarten hoch. Die Stabilität in oxidativer Atmosphäre liegt zwischen der von Parylene C und N. Durch Differentialkalorimetrie wurde ein schwach ausgeprägter Glaspunkt von etwa 35 °C sowie ein Schmelzpunkt von etwa 300 °C festgestellt. Die Kurven ähneln sehr denen von Me₂-PPX. Wie zu erwarten wird durch die Funktionalisierung mit zwei Ethyl-Gruppen der Glas- und Schmelzpunkt erniedrigt (Abbildung 68).

Röntgenweitwinkelmessungen ergeben für Et₂-PPX nur zwei sehr schwache Reflexe bei 20 und 30°, die durch Tempern der Probe nicht verändert werden. Die Elementaranalyse des Polymers ergibt eine Abweichung des Kohlenstoffgehaltes von 2.5% und eine gute Übereinstimmung des Wasserstoffgehaltes mit etwa 0.3% Abweichung. UV/Vis-Messungen eines etwa 5 µm dicken Filmes bestätigen eine sehr gute optische Transparenz des Polymers.

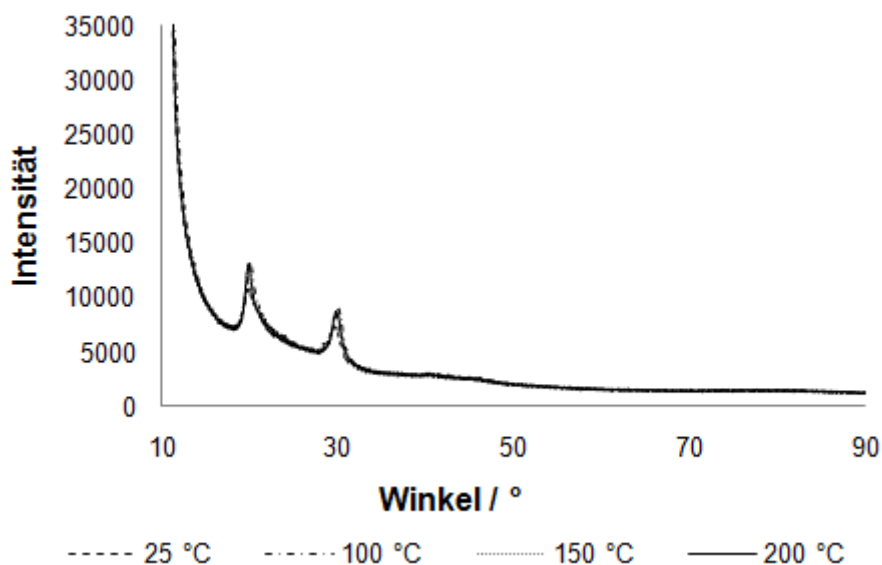


Abbildung 69. Röntgenweitwinkeldiffraktogramm eines Poly(2,5-diethyl-*p*-xylylen)-Films wie abgeschieden und nach Tempern bei 100, 150, 200 °C für je 72 Stunden.

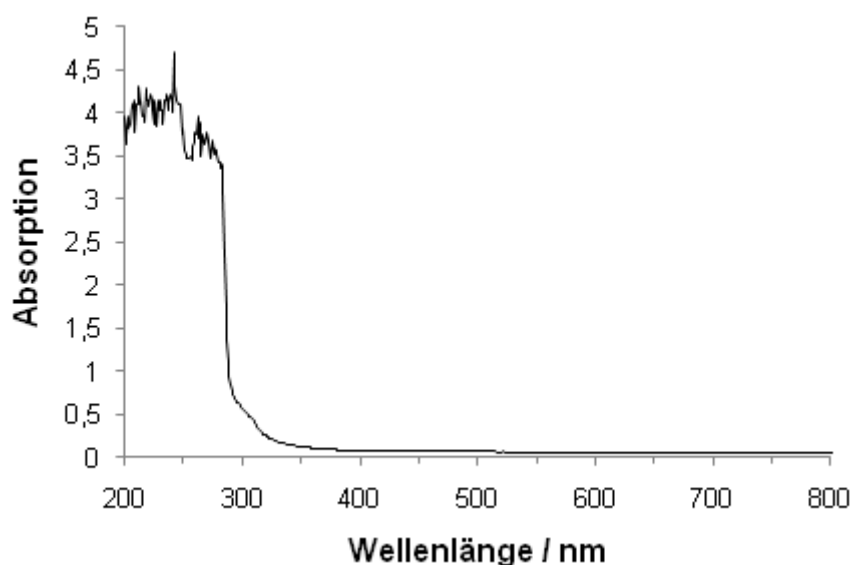


Abbildung 70. UV/Vis-Spektrum von Poly(2,5-diethyl-*p*-xylylen), Filmdicke: ca. 5 μm .

Zug-Dehnungs-Messungen (Rate: 1 mm/min) mit einer durchschnittlichen Probendicke von 27 μm ergaben ein durchschnittliches E-Modul von 2.5 GPa. Die Bruchdehnungen lagen in einem Bereich von 3 bis 100% mit einem Mittelwert von 50%. Im Vergleich zu Et-PPX (Bruchdehnung: 230%), welches eine Ethyl-Gruppe je Repetiereinheit besitzt, ist das Polymer also wesentlich spröder.

5.2.4 Fazit

Im Vergleich zum siloxanmodifizierten PPX zeigt Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) eine bessere Stabilität des Präkursors während des CVD-Prozesses. Mit längeren Alkylketten substituierte PPX zeigen

eine vergleichbare Stabilität wie siloxanmodifiziertes PPX. Es lassen sich nur von Me-PPX bis Prop-PPX nebenproduktfreie Filme herstellen, wobei nur die methyl- und ethylsubstituierten Präkursoren für Pyrolysetemperaturen über 600 °C geeignet sind. Die thermische Stabilität der *n*-alkylsubstituierten PPX ist gut und liegt über 400 °C, ist jedoch etwas geringer als für Parylene N ($T_{5\%}$: 470 °C). Die optische Transparenz ist für Me-PPX, Et-PPX und Prop-PPX hoch, für die PPX mit längeren Alkylketten wird allerdings eine geringe Trübung im optischen Bereich gemessen. Trotz kontinuierlich sinkender Glasübergangstemperatur zeigt Propyl-PPX (Film wie abgeschieden) mit 380% die beste Dehnbarkeit. Das ist im Vergleich zum siloxanmodifizierten PPX (470%) geringer, aber immer noch fast doppelt so hoch, wie die Dehnbarkeit des kommerziellen Parylene C. Die Analyse des Polymers mit Hilfe von GPC ermöglichte es das Molekulargewicht besser abschätzen zu können. Hierbei lagen die Werte des mittleren Molekulargewichts wie durch EPR-Messungen erwartet sehr hoch. Die Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten lässt eine strukturelle Analyse des Polymers zu, die eine „Kopf-zu-Schwanz“- , „Kopf-zu-Kopf“- und „Schwanz-zu-Schwanz“-Verknüpfung des Polymers ergab. Dieses Verhalten konnte erstmals für via CVD hergestellte Polymere gezeigt werden und bestätigt Ergebnisse für PPX, hergestellt nach der Gilch-Methode. In Bezug auf Anwendungsmöglichkeiten ist die gute Löslichkeit der *n*-alkylsubstituierten PPX negativ zu bewerten. Erste Beschichtungsversuche mit Stentmodellen für die Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) verwendet wurde, zeigen jedoch, dass die Beschichtung strukturgetreu aufgebracht werden kann und eine mechanische Belastung durch Expansion des Stents nicht zu Rissen in der Beschichtung führt. Ein weiterer Vorteil ist, dass das Polymer keine Halogenatome enthält. Ein Vergleich von *n*-alkylsubstituierten PPX mit den 2,5-substituierten Me₂-PPX und Et₂-PPX ergibt eine vergleichbare thermische Stabilität zu Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen). Die optische Transparenz ist ebenfalls gut. Die Löslichkeit ist gering und vergleichbar mit Me-PPX. Für eine spätere Anwendung ist das von Vorteil. Die Kristallinität ist wie bei Me-PPX hoch, dadurch ist die Dehnbarkeit gering und es entstehen im Vergleich sprödere Filme mit geringeren Bruchdehnungen, die außerdem ein höheres E-Modul besitzen.

5.3 Fluorhaltige Poly(*p*-xylylene)

Veranlassung für die Synthese von fluorierten PPX liegt in ihrer besseren thermischen und UV-Stabilität sowie der ausgeprägten Hydrophobizität, was bereits für das kommerziell verfügbare Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluor-*p*-xylylen) (Handelsnamen: Parylene AF-4, Parylene HT) und für Poly(2,3,5,6-tetrafluor-*p*-xylylen) gezeigt wurde. In diesen beiden Fällen sind entweder die aromatischen oder die aliphatischen Wasserstoffatome des PPX-Grundgerüsts durch Fluor ersetzt.

Ziel dieser Arbeit ist es, Fluoratome in die Polymerseitenkette zu inkorporieren und somit eine bessere Stabilität der Präkursoren im CVD-Prozess zu erreichen. Ein homolytischer Bindungsbruch, wie er in der Radikalchemie auftritt, wird durch die Stärke der C-F-Bindung unwahrscheinlicher als bei einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung. Ebenso wie bei den *n*-alkylsubstituierten PPX sollten die langen teilweise fluorierten Seitenketten zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur sowie einer besseren Dehnbarkeit dieser Filme führen.

In diesem Kapitel werden die mit verschiedenen langen, teilweise fluorierten Seitenketten substituierten PPX und deren Copolymere (Einsatz von monosubstituierten [2.2]Paracyclophanen) durch CVD hergestellt (Übersicht s. Abbildung 71). Die Ergebnisse des thermogravimetrischen Abbaus, der Differentialkalorimetrie, der Elementaranalyse, der NMR- und IR-Spektroskopie, sowie mechanische Daten werden mit denen der kommerziellen Polymeren verglichen.

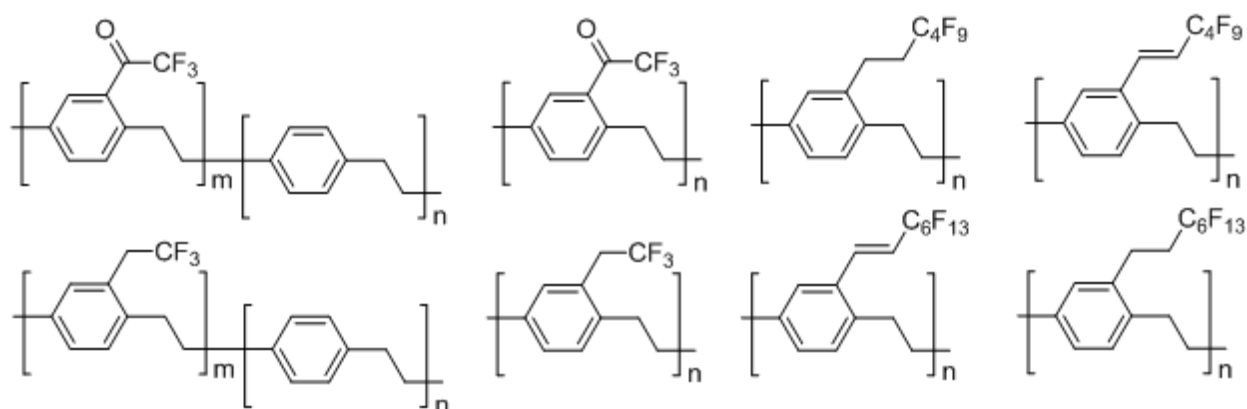


Abbildung 71. Hergestellte teilweise fluorierte PPX.

Betrachtet man die Pyrolysetemperaturen der teilweise fluorierten [2.2]Paracyclophane, wird deutlich, dass auch in diesen Fällen eine eher geringe Temperatur unter 600 °C gewählt wurde. Für die Polymere mit kurzen Seitenketten wie Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) und Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen) führen Pyrolysetemperaturen von 560 °C zum gewünschten Polymer. Die Präkursoren mit längeren Seitenketten liefern die besten Ergebnisse bei Pyrolysetemperaturen von 500 °C. Insgesamt bleiben die verwendeten Pyrolysetemperaturen also deutlich unter denen von Parylene N (650 °C) und Parylene C (690 °C). Die Ergebnisse der Elementaranalysen (Tabelle 10) zeigen, dass im Fall der disubstituierten [2.2]Paracyclophane das ge-

wünschte substituierte PPX erhalten werden konnte. Ebenso bestätigt wird das Vorhandensein von Substituenten mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie.

Tabelle 10. Zusammenfassung der Pyrolysebedingungen, Elementaranalysen und NMR-Daten fluorhaltiger PPX.

Polymer	Pyrolyse- temperatur	Verdampfungs- temperatur	NMR	Elementaranalyse gemessen (berechnet)	
				C/%	H/%
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)	560	105	-	68.71 ^e (71.05)	4.65 (4.97)
Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)	560	120	-	68.17 ^f (74.47)	5.16 (5.90)
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen) ^a	560	115	^c	59.91 (60.01)	3.42 (3.53)
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen) ^b	560	115	^c	59.90 (60.01)	(3.29) (3.53)
Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen)	500	105	-	64.37 (64.51)	4.89 (4.87)
Poly(1H,2H-perfluorhexenyl- <i>p</i> -xylylen)	500	90	-	48.12 (48.29)	2.36 (2.61)
Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl- <i>p</i> -xylylen)	500	120	^d	47.97 (48.01)	3.04 (3.17)
Poly(1H,2H-perfluorocetenyl- <i>p</i> -xylylen)	520	115	-	43.03 (42.88)	1.87 (2.02)
Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorocetyl- <i>p</i> -xylylen)	500	125	-	48.08 (48.01)	3.17 (3.21)

^a Hergestellt aus 4,13-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan, ^b Hergestellt aus 4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan, ^c Festkörper-MAS-Spektrum s. Abbildung 75, ^d NMR Spektren s. Abbildung 73, Abbildung 74 und Abbildung 75, ^e die Zusammensetzung weicht vom Idealwert 50:50 von unsubstituiertem zu substituiertem Präkursor ab; das durch Elementaranalyse berechnete Verhältnis liegt bei 42:58, ^f Verhältnis der unfunktionalisierten zu funktionalisierten Einheit: 21:79.

Setzt man monosubstituierte PPX ein, so kommt es zur Bildung von Copolymeren aus unsubstituierten und substituierten Teilen des Präkursormoleküls. In diesen Fällen wird der Anteil an funktioneller Gruppe im entstandenen Polymer aus den Kohlenstoff und Wasserstoffwerten der Elementaranalyse errechnet und ein Verhältnis der beiden Einheiten angegeben. Bei den teilfluorierten PPX liefert nur das Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen) und dessen Copolymer mit

PPX eine zu Parylene N und Parylene C vergleichbare Stabilität mit $T_{5\%}$: 460 bis 470 °C. Für alle anderen teilweise fluorierten PPX liegen diese Werte bei über 400 °C. Vergleicht man die thermische Stabilität mit Poly($\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluor-*p*-xylylen), wird deutlich, dass die Temperaturstabilität dieses Polymers unter Stickstoff bis etwa 530 °C nicht erreicht wird. Dies bedeutet, dass der Einbau von Fluoratomen in das Polymergrundgerüst eine bessere Wirkung auf die thermische Stabilität des PPX hat, als der Einbau von Fluoratomen in die Seitenkette. Betrachtet man die Rückstände nach der thermogravimetrischen Analyse, so stellt man für Trifluoracetylgruppen enthaltendes Polymer Rückstände von bis zu 50% fest. Bei den anderen hergestellten teilfluorierten Polymeren liegt dieser Wert zwischen 3 und 13% und somit im Bereich von Parylene N und C.

Während man mit kurzen Trifluoracetyl- und Trifluorethylseitenketten substituierten PPX Glasübergangstemperaturen im Bereich zwischen 50 bis 65 °C erreicht, so erhält man für die mit Nonafluorhexyl- und Tridecafluorooctylseitenketten ausgestatteten Polymere immerhin Werte von 45 °C und 26 °C. Im Vergleich von triethyl- und nonafluorhexylsubstituiertem PPX erreicht man mit Verlängerung der Seitenkette um eine CH_2 - und drei CF_2 -Einheiten nur eine Absenkung des Glaspunktes um 5 °C. Verlängert man die Seitenkette um weitere zwei CF_2 -Gruppen, so sinkt der Glaspunkt immerhin noch um fast 20 °C und liegt mit 26 °C nahe der Raumtemperatur. Für alle teilfluorierten PPX werden Schmelzbereiche festgestellt. Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen) mit einem Schmelzpunkt 125 °C ist vergleichbar mit den längerkettigen Alkyl-PPX. Der Schmelzpunkt von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen) liegt mit 225 °C etwas niedriger als der von Me-PPX (245 °C). Die optische Transparenz ist für alle hergestellten Filme mit Ausnahme von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen) gut.

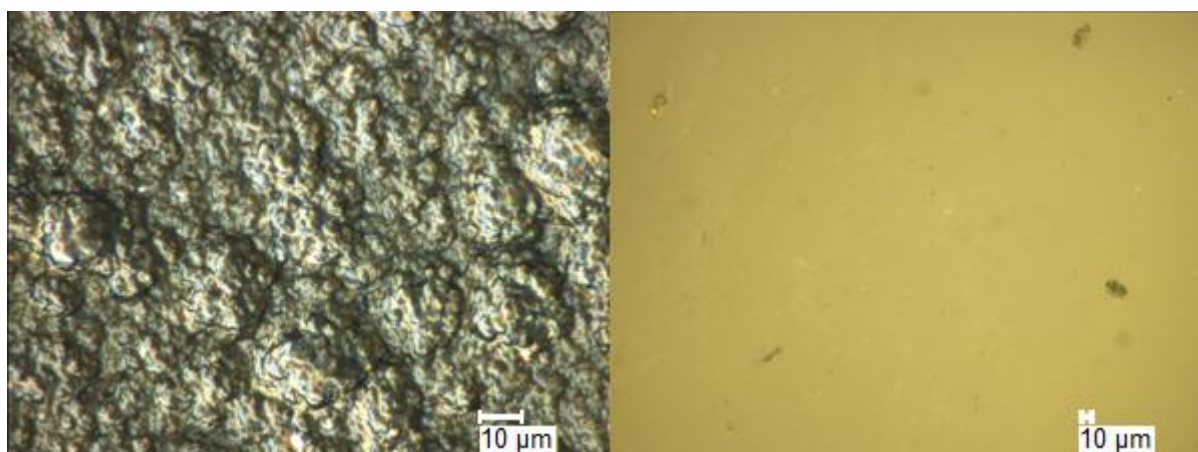


Abbildung 72. Digitalmikroskopische Durchlichtaufnahme eines Poly(1H,1H,2H,2H-perfluor-octyl-*p*-xylylen)-Films. Links horizontal abgeschiedener Film, rechts horizontal abgeschiedener Film nach Erhitzen auf 150 °C.

Tabelle 11. Zusammenfassung des thermogravimetrischen Abbaus, der differentialkalorimetrischen Analyse, der IR-Daten und des Kontaktwinkels der hergestellten teilfluorierten PPX.

Polymer	Kontakt- winkel ^a / °	TGA		DSC		IR v/cm ⁻¹
		T _{5%} , T _{max} / °C	w _{min} / %	T _g / °C	T _m / °C	
PPX-N	85	477, 497	10	-	^b	3006 (w), 2939 (w), 2921 (w) 2851 (w), 1508 (m), 1447 (w), 819 (s)
PPX-C	90	475, 496	31	76	283	3020 (w), 2927 (w), 2860 (w), 1606 (w), 1557 (w), 1493 (m), 1447 (m), 1401 (m), 1207 (w), 1156 (w), 1108 (w), 1049 (s), 875 (s) 822 (s), 687 (m), 602 (m)
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> - xylylen)	90	404, 423	50	67	207	2926 (w), 2864 (w), 1714 (w), 1194 (s), 1133 (s), 973 (m), 843 (m), 733 (m), 677 (m)
Poly(trifluorethyl- <i>p</i> - xylylen-co- <i>p</i> - xylylen)	86	466, 489	13	50	158	2927 (w), 2859 (w), 1510 (w), 1431 (w), 1355 (m), 1253 (s), 1126 (s), 1067 (s), 903 (m), 826 (m), 672 (w), 610 (m)
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen) ^c	82	404, 441	48	66	226	2933 (w), 2868 (w), 1714 (m), 1226 (w), 1194 (m), 1133 (s), 972 (m), 846 (m), 733 (m), 677 (m)
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen) ^d	-	411, 443	49	66	224	2932 (w), 2868 (w), 1714 (m), 1226 (w), 1194 (m), 1134 (s), 972 (m), 845 (m), 733 (m), 677 (m)
Poly(trifluorethyl- <i>p</i> - xylylen)	88	486, 459	11	50	164 ^a	2926 (w), 2863 (w), 1506 (w), 1355 (m), 1252 (s), 1125 (s), 1066 (s), 772 (w), 826 (m), 672 (w), 610 (m)
Poly(1H,2H- perfluorhexenyl- <i>p</i> - xylylen)	107	408 468	12	56	195	2945 (w), 2865 (w), 1354 (w), 1215 (s), 1168 (s), 1130 (s), 879 (m), 745 (m), 708 (m)
Poly(1H,1H,2H,2H- perfluorhexyl- <i>p</i> - xylylen)	106	455 482	4	45	209	2940 (w), 2871 (w), 1656 (w), 1230 (s), 1192 (s), 1142 (s), 1118 (s), 1060 (m), 972 (m), 834 (m), 706 (m), 652 (m)
Poly(1H,2H- perfluorocetenyl- <i>p</i> - xylylen)	105	453, 481	5	31	149	2940 (w), 2867 (w), 1656 (w), 1350 (w), 1220 (s), 1126 (s), 1031 (m), 972 (m), 883 (m), 834 (m), 727 (m), 701 (m)

Polymer	Kontakt- winkel ^{a/} °	TGA		DSC		IR v/cm ⁻¹
		T _{5%} , T _{max} / °C	w _{min} / %	T _g / °C	T _m / °C	
Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl- <i>p</i> -xylylen)	105	452, 481	3	26	126	2943 (w), 2866 (w), 1501 (w), 1227 (s), 1188 (s), 1141 (s), 1070 (m), 830 (m), 727 (m), 727 (m), 696 (m), 652 (m)

^a Kontaktwinkel bestimmt nach der Abscheidung und thermischer Behandlung zur Zerstörung der Oberflächenstruktur, ^b Phasenumwandlungen bei 210, 234 und 301 °C, ^c Hergestellt aus 4,13-Di(trifluoracetyl)-[2.2]paracyclophan, ^d Hergestellt aus 4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan.

Vergleicht man die Kontaktwinkel der teilfluorierten PPX, so werden für die Polymere mit kürzeren teilfluorierten Seitenketten niedrigere Kontaktwinkel mit Werten zwischen denen von Parylene N und Parylene C gemessen. Die längeren teilweise fluorierten Seitenketten führen zu einem Kontaktwinkel um 105°. Für Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen) liegen die Kontaktwinkel der horizontal abgeschiedenen Filme um etwa 5 bis 10° höher. Grund dieser Erhöhung ist die in Abbildung 72 gezeigte Oberflächenbeschaffenheit.

Eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften führte zu den in Tabelle 12 zusammengefassten Ergebnissen. Für trifluoracetylsubstituierte PPX und Poly(trifluorethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) wurden E-Module über 2 GPa gefunden, was vergleichbar zu Ergebnissen für Parylene N und verschiedene substituierte PPX in der Literatur ist.^[18] Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen) weist ein geringeres E-Modul von 1.85 GPa auf. Für die mit längeren teilweise fluorierten Ketten ausgestatteten PPX ergeben sich Werte von 0.6 bis 1.0 GPa für das E-Modul. Diese Werte sind etwas höher als für die längererkettigen *n*-alkylierten PPX und liegen zwischen den gemessenen Werten für Poly(methyl-*p*-xylylen) und Poly(ethyl-*p*-xylylen). Die Bruchdehnung für die trifluoracetyl substituierten PPX und Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) liegen zwischen 240 und 285% und sind somit höher als die von Parylene C (ca. 200%). Für Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen), Poly(1H,2H-perfluorhexenyl-*p*-xylylen), Poly(1H,2H-perfluorhexenyl-*p*-xylylen) und Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen) wird eine starke Einschnürung eines Teils der Proben beobachtet. Hier liegt die mittlere Bruchdehnung nur bei unter 100%. Bei Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen) wird die höchste Bruchdehnung von 480% der teilfluorierten PPX erreicht. Diese liegt somit im Bereich des siloxanmodifizierten PPX (470%) und ist mehr als doppelt so hoch wie bei Parylene C (200%). Da die Synthese von präkursorfreen Filmen des C₄F₉-PPX möglich ist, liegt ein weiteres PPX mit einer außerordentlichen Dehnfähigkeit vor. Jedoch zeigt auch dieses Polymer eine gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Das erlaubt es, NMR-Spektren in deuteriertem Chloroform aufzunehm-

men. Wie bereits für die *n*-Alkyl-PPX werden die typischen breiten Signale für die aromatischen Wasserstoffe und die aliphatischen Wasserstoffe des Polymerrückgrats im ^1H -NMR-Spektrum gefunden (Abbildung 73). Die Kohlenstoffatome zeigen multiple Signale wie auch schon für die Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) gezeigt (Abbildung 74). Hierbei sind die Aufspaltungen ebenfalls bedingt durch Kopplung zu den Fluor Atomen. Das ^{19}F -Spektrum zeigt die Fluoratome der Seitenkette und ist von den Verschiebungen vergleichbar mit den Signalen des Präkursors.

Alle Spektren verdeutlichen den linearen Charakter des CVD-Polymers. Das Polymer entsteht nebenproduktfrei.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung in Lösung weiterer partiell fluorierter PPX ist nicht möglich, da die Polymerfilme in organischen Standardlösungsmitteln unlöslich sind.

Tabelle 12. Zusammenfassung der mechanischen Daten der teilfluorierten PPX.

Polymer	E-Modul/GPa	Bruchdehnung/%	mittlere Filmdicke/ μm
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)	2.73	275	57
Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)	2.01	286	35
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen) ^a	2.36	283	55
Poly(trifluoracetyl- <i>p</i> -xylylen) ^b	2.39	242	54
Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen)	1.85	94	29 ^c
Poly(1H,2H-perfluorhexenyl- <i>p</i> -xylylen)	1.08	77	28 ^c
Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl- <i>p</i> -xylylen)	0.66	476	52
Poly(1H,2H-perfluorocetenyl- <i>p</i> -xylylen)	0.96	32	36 ^c
Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl- <i>p</i> -xylylen)	0.19	392	186

^a Hergestellt aus 4,13-Di(trifluoracetyl)-[2.2]paracyclophan, ^b Hergestellt aus 4,12-Di(trifluoracetyl)-[2.2]paracyclophan, ^c geringere Schichtdicken führen zum Einschnüren der Proben.

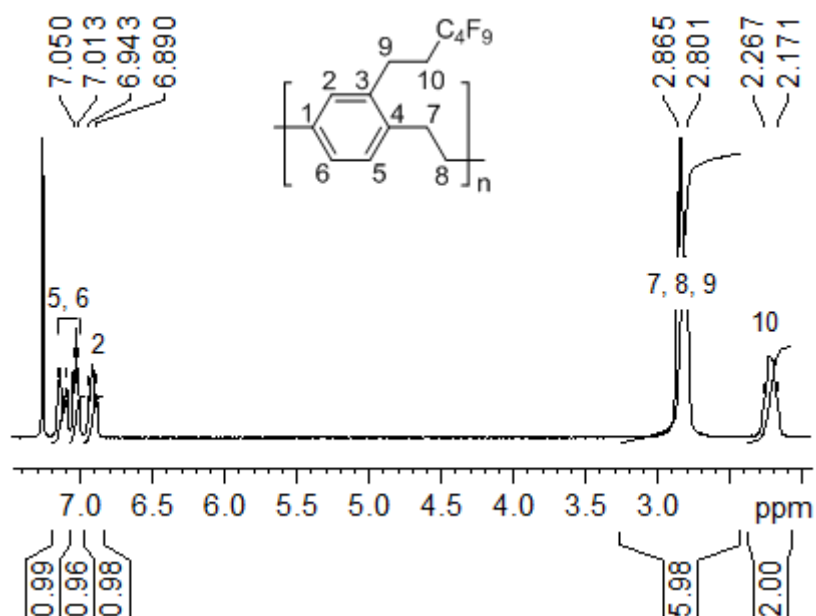


Abbildung 73. ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen).

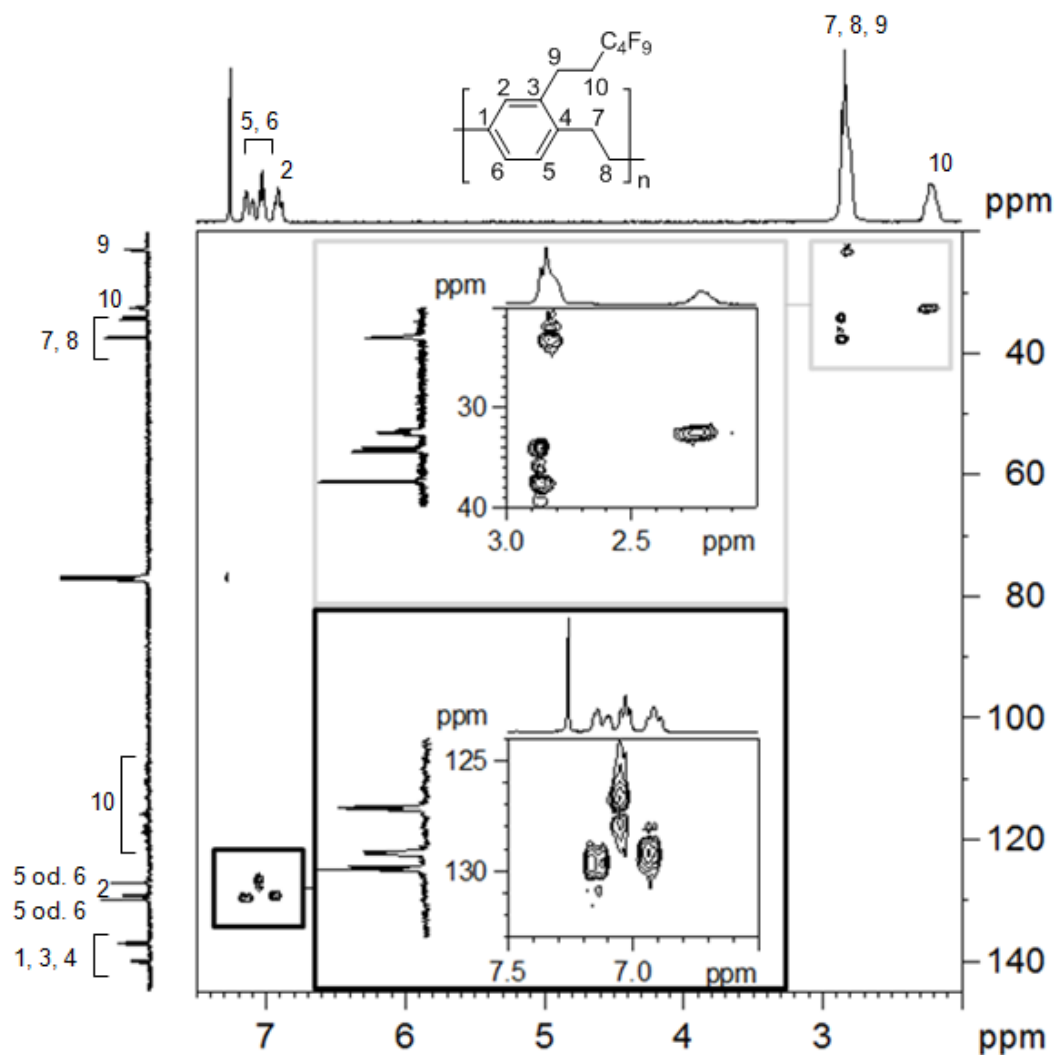


Abbildung 74. ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen).

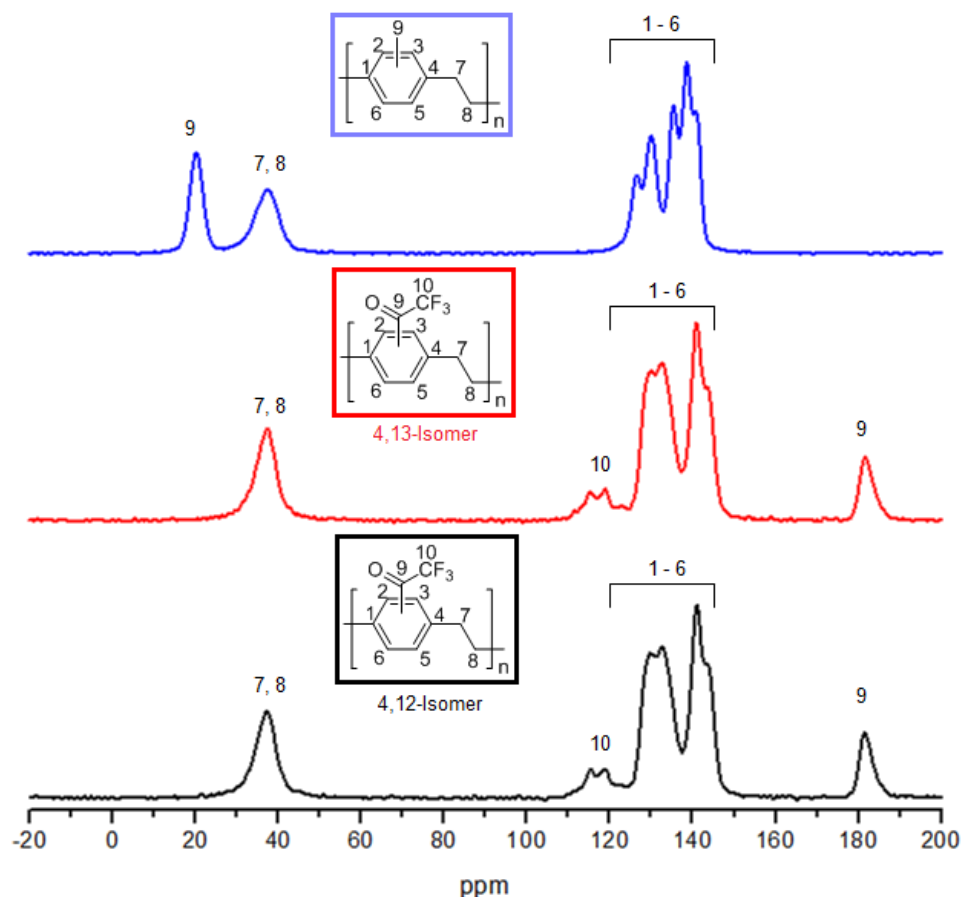


Abbildung 75. Vergleich der ^{13}C -MAS-NMR-Spektren von Poly(trifluoroacetyl-*p*-xylylen) hergestellt aus 4,12- und 4,13-Di(trifluoroacetyl)[2.2]paracyclophan und Poly(methyl-*p*-xylylen).

Es kann in diesem Fall auf die Festkörper-NMR-Spektroskopie zurückgegriffen werden. Proben des Poly(trifluoroacetyl-*p*-xylylen)s wurden am MPI in Mainz untersucht. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 75. Der Vergleich von Poly(trifluoroacetyl-*p*-xylylen) hergestellt aus 4,12- und 4,13-Ditrifluoroacetyl[2.2]paracyclophan ist von besonderem Interesse, da nach vorherigen Untersuchungen anderer PPX durch „Kopf-Schwanz“- , „Kopf-Kopf“- und „Schwanz-Schwanz“-Verknüpfung, ein identisches Spektrum der beiden Polymere erwartet wird. Es zeigt sich deutlich das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei etwa 180 ppm. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome finden sich im Bereich zwischen 125 bis 150 ppm. Bei 115 bis 120 ppm findet sich das Signal des Kohlenstoffatoms der CF_3 -Gruppe. Dieses sollte durch die drei Fluoratome in ein Quartett aufgespalten sein, was durch die geringe Auflösung und die teilweise Überlappung nicht komplett sichtbar, aber angedeutet ist. Bei etwa 30 ppm befindet sich das Signal der aliphatischen Gerüst-atome des PPX. Vergleicht man beide Spektren, so stellt man keine Unterschiede fest, somit kann aus beiden Präkursoren das gewünschte Polymer hergestellt werden. Für die Herstellung eines funktionalisierten PPX ist es somit nicht relevant welches der Isomere zur Synthese eingesetzt wird, sondern nur, dass pro aromatischem Ring ein Substituent vorhanden ist.

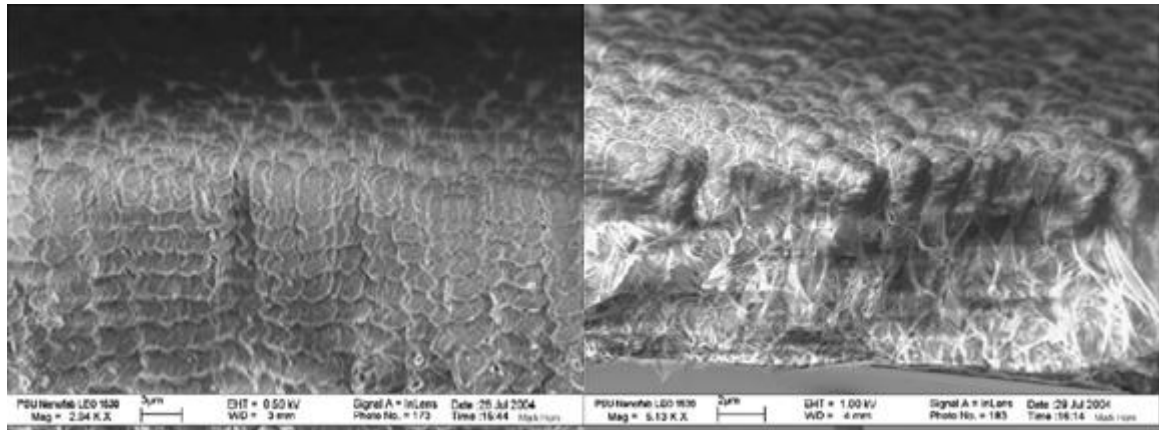


Abbildung 76. PPX-Helices hergestellt durch Abscheidung aus bestimmten Winkel und Rotation des Targets.^[69]

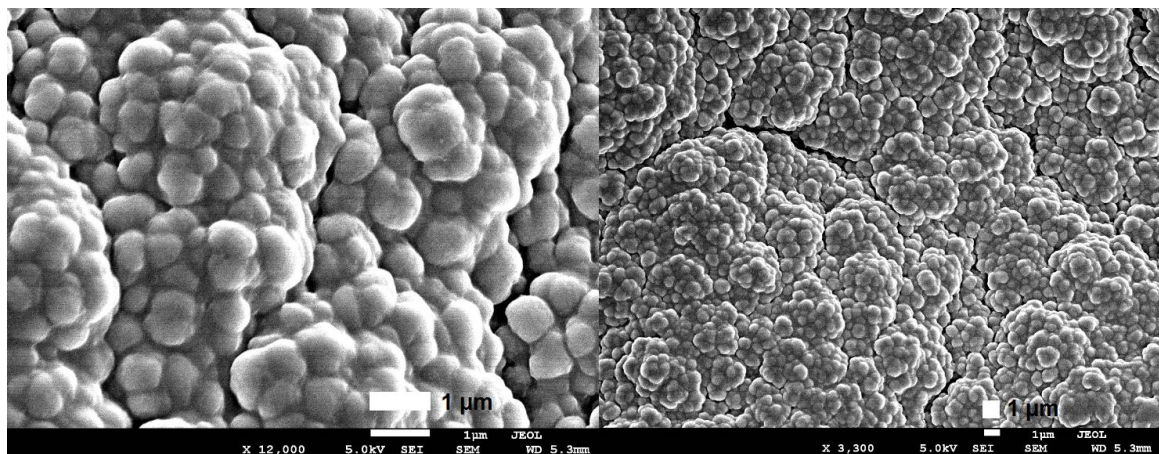


Abbildung 77. Oberflächen von horizontal abgedampften Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen)-Filmen.

Untersucht wurde ebenfalls Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen) (C_6F_{13} -PPX). Allerdings war es im Gegensatz zu Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen) nur in seltenen Fällen möglich, dieses Polymer als klaren Film abzuschleifen. Betrachtet man die Filmoberfläche eines C_6F_{13} -PPX, so erkennt man eine Strukturierung der Oberfläche. Ein Tempern der Probe bei ca. 150 °C führte zum Verschwinden dieser Strukturen. Der Polymerfilm wurde transparent. Ebenfalls sichtbar war diese Strukturierung in SEM-Aufnahmen für Filme, die sowohl horizontal als auch vertikal zum Monomerfluss abgedampft wurden (Abbildung 77).

In der Literatur finden sich vergleichbare SEM-Aufnahmen (Abbildung 76) eines Filmquerschnittes. Allerdings wurde in diesen Fällen gezielt in einem bestimmten Winkel abgedampft, was in den hier gezeigten Experimenten nicht der Fall ist.^[69]

Die Bestimmung des Abrollwinkels zeigt das Anhaften eines Tropfens von 5 μ l auf der Oberfläche. Auch bei Tropfenvolumen von 10, 20 und 50 μ l werden mit 50, 35, 20 \pm 5° hohe Abrollwinkel gemessen. Die Erwartung der Herstellung von superhydrophoben Oberflächen durch einführen hochfluorierter Seitenketten bestätigt sich somit nicht.

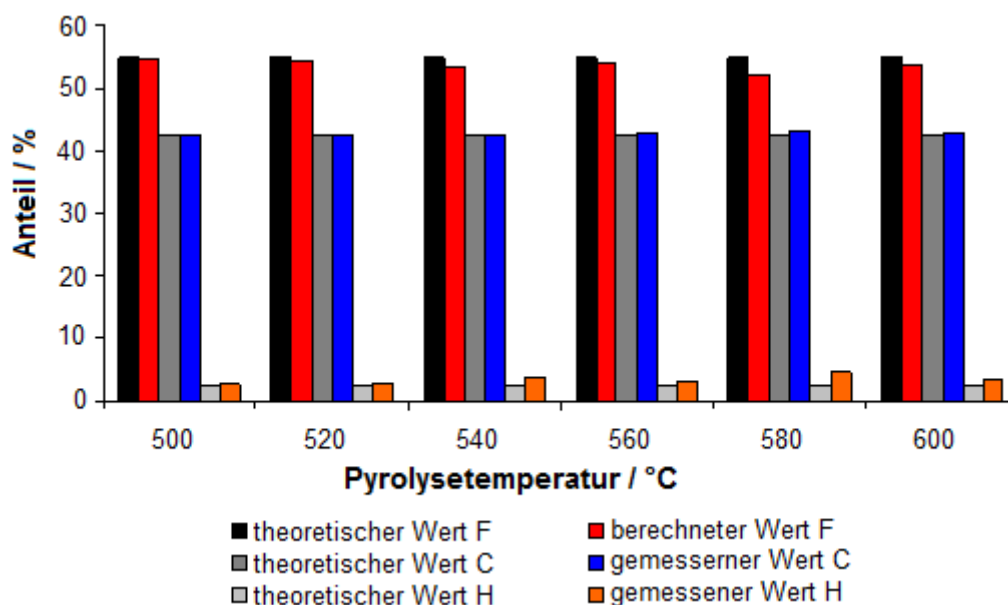


Abbildung 78. Elementaranalysen von Poly(tridecafluorooctyl-*p*-xylylen) hergestellt bei unterschiedlichen Temperaturen.

Es zeigt sich, dass mit steigender Pyrolysetemperatur die Ergebnisse der Elementaranalyse immer mehr von den theoretisch berechneten Werten abweichen. Hierbei wird deutlich, dass sowohl der gemessene Wert für Kohlenstoff als auch für Wasserstoff zunimmt, somit resultiert eine Abnahme des Fluorgehaltes. Es ist davon auszugehen, dass der Präkursor für höhere Pyrolysetemperaturen nicht geeignet ist. Thermogravimetrische Messungen zeigen durch das Auftreten von zwei Abbaustufen zusätzlich die Anwesenheit niedermolekularer Verunreinigungen. Nur bei niedrigen Temperaturen lassen sich präkursorfreie, wegen der Oberflächenstrukturierung, trübe PPX-Filme abscheiden. Um eine mögliche antibakterielle Aktivität zu testen, wurde das Bakterienwachstum (*E. Coli*) auf den funktionalisierten PPX-Filmen untersucht (Abbildung 79).

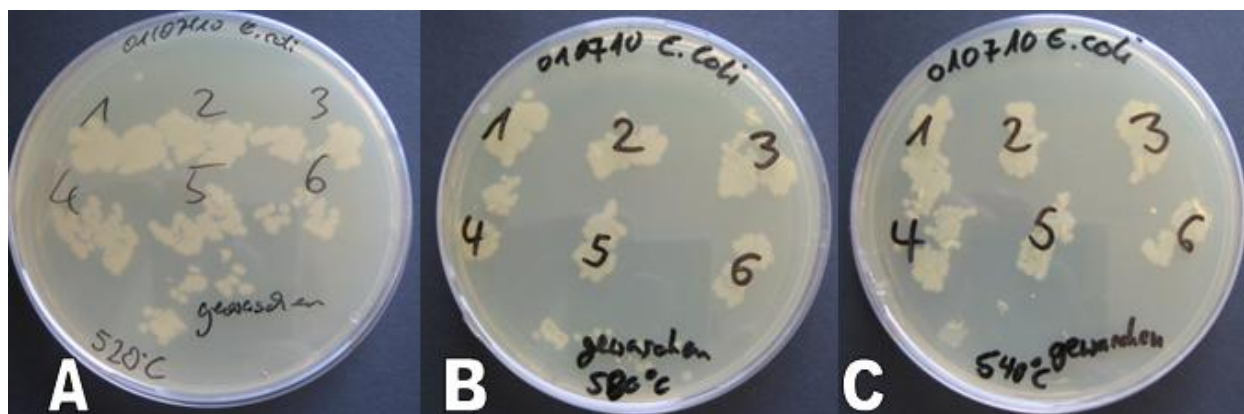


Abbildung 79. Antibakterielle Tests von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen). Die Filmproben wurden aus der Nährlösung genommen und abgeklatscht (1-6) und anschließend in Pufferlösung gewaschen und abgeklatscht.

Hierbei zeigte sich kein Einfluss des Films auf das Wachstum der Bakterien. Ebenso gelang eine Reinigung der Oberfläche nicht, und auch nach mehrmaligem Waschen mit Pufferlösung fand ein Bakterienwachstum auf der Filmoberfläche statt.

5.3.1 Fazit

Die Herstellung partiell fluorierter PPX mit Hilfe des CVD-Verfahrens ist für alle eingesetzten Präkursoren möglich. Im Fall längerkettiger, funktioneller Gruppen konnte nur mit geringen Pyrolysetemperaturen (500 °C) gearbeitet werden. Dabei wurden präkursorfreie Filme gewonnen. Im Vergleich zu den alkylsubstituierten Präkursoren zeigen die partiell fluorierten [2.2]Paracyclophane eine höhere Stabilität.

Die Herstellung von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen) lieferte präkursorfreie Filme mit sehr guter optischer Transparenz und einer sehr hohen mittleren Bruchdehnung von 480%. Allerdings kommt es zum Absinken des E-Moduls und einer verbesserten Löslichkeit, die für spätere Anwendungen von Nachteil sein könnte.

Kontaktwinkelmessungen zeigen maximale Werte von 105 bis 107°, wenn keine Oberflächenstrukturierung vorliegt. Es werden somit klassische hydrophobe Oberflächen erzeugt. Eine erwartete Superhydrophobizität kann nicht erreicht werden.

Mit der Herstellung von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen) gelang es ein neues oberflächenaktives Polymer herzustellen. Hierbei bietet sich die Anknüpfung über Hydrazin oder Hydrazide an trifluoracetylfunktionalisiertes PPX an, die bereits für dieses und andere Ketone verwirklicht wurden.^[79, 102] Im Gegensatz zu Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) verspricht es die Herstellung homogener Filme mit einer sehr hohen Dichte an funktionellen Gruppen auf der Polymeroberfläche.

5.4 Weitere Poly(*p*-xylylen)e aus difunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen

In diesem Kapitel werden weitere durch CVD hergestellte PPX (Poly(carbmethoxy-*p*-xylylen), Poly(hydroxymethyl-*p*-xylylen) und Poly(methoxymethyl-*p*-xylylen)) kurz vorgestellt und ihre Eigenschaften verglichen.

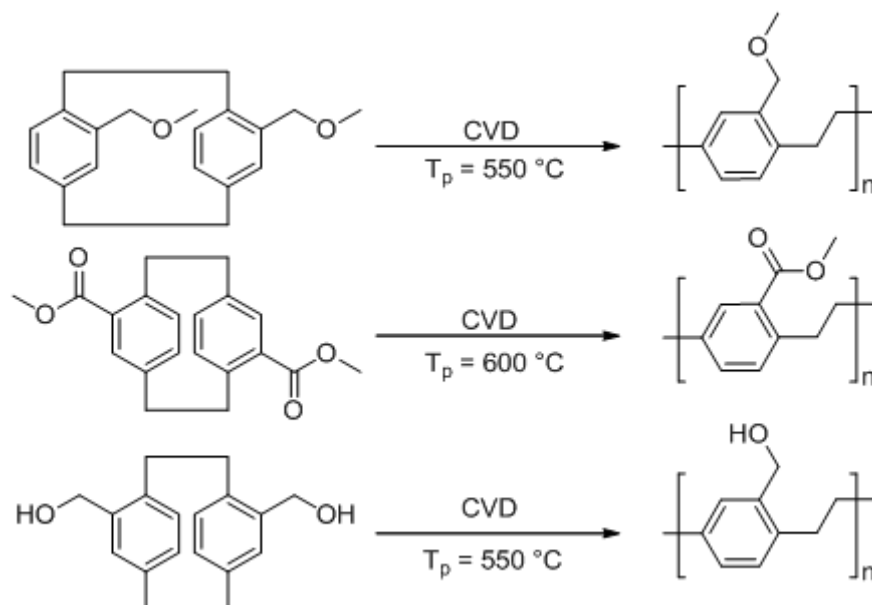


Abbildung 80. Herstellung von Poly(carbmethoxy-*p*-xylylen), Poly(hydroxymethyl-*p*-xylylen) und Poly(methoxymethyl-*p*-xylylen) durch CVD.

Die Synthese der funktionalisierten PPX ist möglich, allerdings stimmen die Kohlenstoffwerte der Elementaranalyse nicht gut überein, die Abweichungen der Wasserstoffwerte sind mit unter 0.3% gering. Die IR-Spektren zeigen die für die Funktionalitäten typischen Banden (3315 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$, 1733 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, 1087 cm^{-1} $\nu(\text{C-O})$). Diese IR-Spektren ähneln denen der eingesetzten Präkursoren. Die hydroxymethyl- und carbmethoxysubstituierten PPX sind in gängigen organischen Lösungsmitteln (THF, Aceton, Et_2O , Ethanol, Toluol, Chloroform) unlöslich, während Poly(methoxymethyl-*p*-xylylen) schon bei Raumtemperatur gut in THF und Chloroform löslich ist. Für Poly(carbmethoxy-*p*-xylylen) und Poly(methoxymethyl-*p*-xylylen) werden ähnliche Glasübergangstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur gemessen. Das E-Modul von Poly(methoxymethyl-*p*-xylylen) liegt bei 1.2 GPa bei einer gemessenen Bruchdehnung von etwa 160%. Poly(carbmethoxy-*p*-xylylen) besitzt ein E-Modul von 0.6 GPa und eine Bruchdehnung von 180%. Die Werte der E-Module liegen im Bereich zwischen Poly(ethyl-*p*-xylylen) und Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen).

Detaillierte Zug-Dehnungsmessungen des hydroxymethylsubstituierten PPX wurden nicht durchgeführt, jedoch zeigt sich qualitativ eine hohe Festigkeit der Filme. Alle hergestellten Filme besitzen eine gute optische Transparenz. Durch thermogravimetrische sowie NMR-spektroskopische Analysen wird festgestellt, dass die Herstellung von Poly(methoxymethyl-*p*-

xylylen) nicht ohne Bildung von Nebenprodukten stattfindet. Deswegen wird der gebildete Polymerfilm vor der Analyse durch Umfällen bzw. durch Extraktion mit Aceton gereinigt.

Tabelle 13. Analysedaten der differentialkalorimetrischen und thermogravimetrischen Messung, sowie Infrarotbanden und Ergebnisse der Elementaranalysen für (Poly(carbomethoxy-*p*-xylylen), Poly(hydroxymethyl-*p*-xylylen) und Poly(methoxymethyl-*p*-xylylen).

Polymer	Differential- kalorimetrie		Thermo- gravimetrie	Pyrolyse- temperatur	Elementar- analyse		IR	
	T _g / °C	T _m / °C	T _{5%} /°C	T _p /°C	C/% gem.	H/% (ber.)	ν/cm ⁻¹	
Poly(methoxy- methyl- <i>p</i> -xylylen) (AB_P_30)	23	130	396	550	80.43 (81.04)	7.92 (8.16)	2923 (m), 2817 (w), 1497 (w), 1188 (w), 1087 (s), 686 (w), 820 (m)	2860 (w), 1450 (w), 1160 (w), 820 (m)
Poly(carb- methoxy- <i>p</i> - xylylen) (AB_P_166)	26	-	419	600	n. b.	n. b.	3002 (w), 2861 (w), 1733 (s), 1436 (m), 1196 (m), 819 (m)	2943 (w), 1497 (m), 1160 (m), 819 (m)
Poly(hydroxy- methyl- <i>p</i> -xylylen) (AB_P_15)	105	-	423	550	78.76 (80.56)	7.44 (7.51)	3315 (bs), 2863 (m), 1683 (m), 1004 (s), 826 (s)	2924 (m), 1497 (m), 891 (m), 826 (s)

5.4.1 Fazit


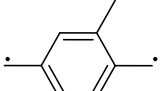
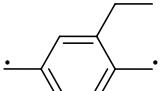
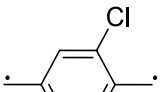
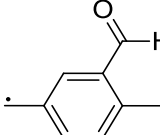
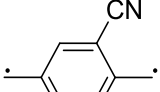
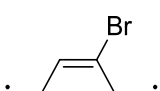
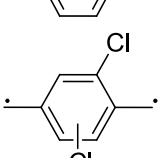
Die Herstellung der funktionalisierten PPX gelingt bei niedrigen Pyrolysetemperaturen gut. Die charakteristischen IR-Banden zeigen die im Polymer vorhandenen funktionellen Gruppen. Nur Poly(methoxymethyl-*p*-xylylen) ist in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Trotz optischer Transparenz der Filme sind diese mit niedermolekularen Spezies verunreinigt. Eine Funktionalisierung mit längerkettigen Alkoxy substituenten ist somit nicht anzustreben, da eine schlechte Stabilität der Präkursoren während des Pyrolyseprozesses erwartet wird.

Im Fall von Poly(hydroxymethyl-*p*-xylylen) und Poly(carbomethoxy-*p*-xylylen) gelang erstmals die Synthese. Bisher sind nur die jeweils monosubstituierten Präkursoren erfolgreich im Pyrolyseprozess eingesetzt worden.^[57, 81]

5.5 Poly(*p*-xylylen)e aus monofunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen

Unter den vier wichtigsten PPX, die industriell genutzt werden, befinden sich nur solche, bei denen sich pro aromatischem Ring des Präkursors die gleiche Anzahl an Substituenten befindet. Hierbei wird bei der pyrolytischen Spaltung des Präkursors nur eine reaktive Spezies gebildet, und es werden in jedem Fall homogene Filme bezüglich der Funktionalisierung gebildet. In diesem Kapitel wird diskutiert, wie sich die der Nutzung von monofunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen im CVD-Prozess auf die Homogenität des Polymerfilms auswirkt.

Tabelle 14. Ceiling-Temperaturen (T_c) unterschiedlich substituierter *p*-Xylol-Diradikale.^[103]

Monomer	$T_c/^\circ\text{C}$
	30
	60
	90
	90
	130
	130
	130
	130

Es ist schon seit den 60er Jahren bekannt, dass je nach Abscheidungstemperatur, Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung gebildet werden können.^[17] Maßgeblich für dieses Verhalten sind die unterschiedlichen Ceiling-Temperaturen der reaktiven Spezies, bei denen es noch möglich ist eine Polymerisation durchzuführen. Je nach Substitutionsmuster ist das für die unterschiedlichen *p*-Xylol-Diradikale variabel. Einige Beispiele sind in Tabelle 14 zusammenge-

fasst. Die niedrigste Ceiling-Temperatur findet sich für das unsubstituierte *p*-Xylol-Diradikal. Mit steigender molarer Masse nimmt die Ceiling-Temperatur zu. Cyano-, Brom- und Dichlor-*p*-Xylol-Diradikale polymerisieren noch bei Target-Temperaturen bis zu 130 °C. Genutzt wurde dieses Verhalten, um aus monofunktionalisierten Präkursoren das vollständig funktionalisierte Homopolymer zu synthetisieren und um erstmals nachzuweisen, dass die reaktive Spezies im CVD-Prozess ein *p*-Xylol-Diradikal ist.^[2] Ziel dieses Kapitels ist es, aufzuzeigen, dass eine Herstellung homogener Filme aus monofunktionalisierten Präkursoren je nach Abscheidungsbedingungen problematisch sein kann. Zur Erläuterung wurden drei monofunktionalisierte [2.2]Paracyclophane ausgewählt, deren difunktionalisierte Varianten ebenfalls zur Verfügung standen, sowie 4-Carboxy[2.2]paracyclophan. Hierbei wurde das Abscheidungsverhalten horizontal zur Monomerflussrichtung untersucht. Für 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan wird ebenfalls die Abscheidung senkrecht zur Monomerflussrichtung bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die Unlöslichkeit der Polymere beschränkte die Untersuchung der Filme auf IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und thermogravimetrische sowie differentialkalorimetrische Analyse.

5.5.1 CVD von 4-Carboxy[2.2]paracyclophan

Der CVD Prozess für 4-Carboxy[2.2]paracyclophan wurde bei 600 °C durchgeführt und es waren sehr hohe Verdampfungstemperaturen von 145 °C notwendig. Im Pyrolyserohr wurden während des Prozesses schwarze Rückstände gebildet, in der Kammer entstand ein transparenter Film.

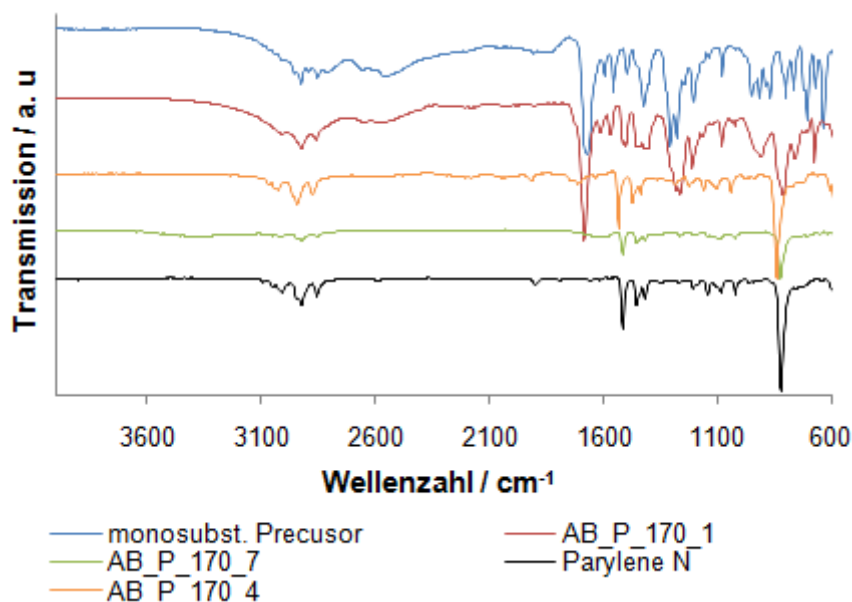


Abbildung 81. IR-Spektren des Präkursors 4-Carboxy[2.2]paracyclophan, Parylene N und des Gradientencopolymers, wobei AB_P_170_1 eine Probe direkt nach Ausgang des Pyrolyserohres, AB_P_170_4 eine Probe in der Mitte und AB_P_170_7 am Ende der Kammer ist.

Der Vergleich der Infrarotspektren des Präkursormoleküls mit Parylene N zeigt, dass im ersten Abschnitt der Abscheidungskammer ein funktionalisiertes PPX gebildet wird. Am Ende der Kammer ist keine Carbonylbande ($1670\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$) mehr zu erkennen, was dafür spricht, dass ein komplett unfunktionalisiertes PPX (Parylene N) vorliegt.

Tabelle 15. Ergebnisse der thermogravimetrischen und CHN-Analyse sowie der Differentialkalorimetrie.

Probe	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$T_g^{\text{a}}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	C/%	H/%
Poly(carboxy- <i>p</i> -xylylen)					72.96	5.44
1	377	481	-	-	85.30	7.10
2	406	489	-	-	87.25	7.31
3	455	498	-	274	91.16	7.91
4	456	497	-	274	90.03	7.65
5	470	497	-	274	91.09	7.67
Parylene N					92.26	7.74

^a im Bereich von -50 bis $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Heizrate von $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen und CHN-Analyse sowie, der Differentialkalorimetrie sind nicht eindeutig. Die gemessenen $T_{5\%}$ -Werte für die unterschiedlichen Copolymerzusammensetzungen zeigen, dass mit sinkendem Anteil der funktionellen Gruppe die thermische Stabilität des Polymerfilms steigt. Der maximale Abbau ist bei allen Proben ähnlich, hier ist nur ein geringer Trend zu erkennen. Alle Filmstücke besitzen keine Glasübergangstemperatur, jedoch treten bei den Proben 3 bis 5 Schmelzpeaks auf, die in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur von Parylene N (234 und $301\text{ }^{\circ}\text{C}$) liegen. Auch die Elementaranalyse erlaubt keine quantitativen Aussagen. Es kann jedoch festgestellt werden, dass der Kohlenstoff- und der Wasserstoffanteil tendenziell zunimmt, was für einen höheren Anteil an nicht funktionalisierter Repetiereinheit spricht. Um diese Ergebnisse besser diskutieren zu können, wurde auf monofunktionalisierte Präkursoren zurückgegriffen, deren disubstituierte Variante ebenfalls zur Verfügung stand.

5.5.2 CVD von 4-Hydroxymethyl[2.2]paracyclophan

Wie auch bei Synthese des Carbmethoxy-PPX wird bei Betrachtung der IR-Spektren an unterschiedlichen Stellen der Abscheidungskammer deutlich, dass bei der Pyrolyse von 4-Hydroxymethyl[2.2]paracyclophan ein Gradientencopolymer gebildet wird, bei dem sich zu Beginn der Kammer vermehrt funktionalisiertes und zum Ende der Kammer nicht funktionalisiertes PPX abscheidet (s. Abbildung 82, Tabelle 16). Die Temperatur des 5%-Abbau für die Filme, die im hinteren Teil der Abscheidungskammer erhalten wurden, nimmt zu. Während für die ers-

ten drei Proben ein Glaspunkt zu erkennen ist, verschwindet dieser für Proben im hinteren Teil der Abscheidungskammer. Gleichzeitig verschiebt sich der immer vorhandene Schmelzpunkt von 175 auf 285 °C (Tabelle 16).

Tabelle 16. Ergebnisse der thermogravimetrischen und CHN-Analyse und der Differentialkalorimetrie.

Probe	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$T_g^a/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	C/%	H/%	Funktionalität/%
Poly(hydroxymethyl- <i>p</i> -xylylen)					80.56	7.51	100
1		502	108	175	79.48	7.27	100
2	373	504	111	181	81.34	7.59	92
3	407	503	118	191	83.05	7.60	75
4		502	-	269	86.60	7.70	42
5		501	-	285	90.53	7.74	12
Parylene N					92.26	7.74	0

^a im Bereich von -50 bis 300 °C mit einer Heizrate von 20 °C/min.

Die Werte der Elementaranalyse lassen keine quantitative Aussage zu. Daher kann ihnen keine absolute Copolymerzusammensetzung zugeordnet werden. Die Berechnung des Anteils aus den gemessenen Kohlenstoffanteilen zeigt aber den Trend, dass im Verlauf der Kammer immer weniger Präkursor mit funktioneller Gruppe eingebaut wird. (Abbildung 82)

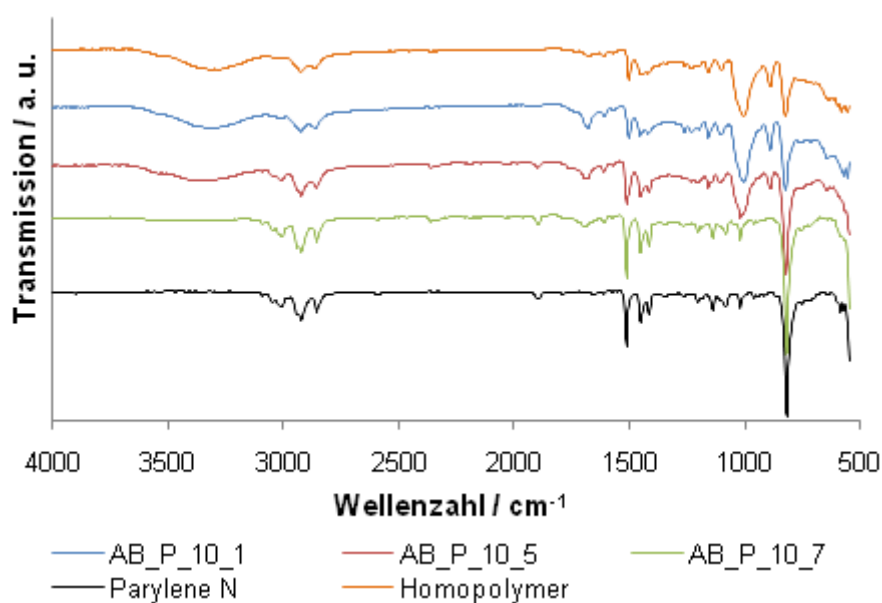


Abbildung 82. Infrarotspektren des Gradientencopolymers, des Homopolymers Poly(hydroxymethyl-*p*-xylylen) und Parylene N.

5.5.3 CVD von 4-Carbmethoxy[2.2]paracyclophan

Auch die IR-spektroskopischen Aufnahmen des carbmethoxysubstituierten PPX zeigen die Bildung eines Gradientencopolymers, wobei die Intensität der Carbonylbande (1670 cm^{-1}) abnimmt und eine für Parylene N charakteristische Bande (818 cm^{-1} , 1,4-Substitutionsmuster des Aromaten) je weiter man an das Ende der Abscheidungskammer geht immer ausgeprägter wird.

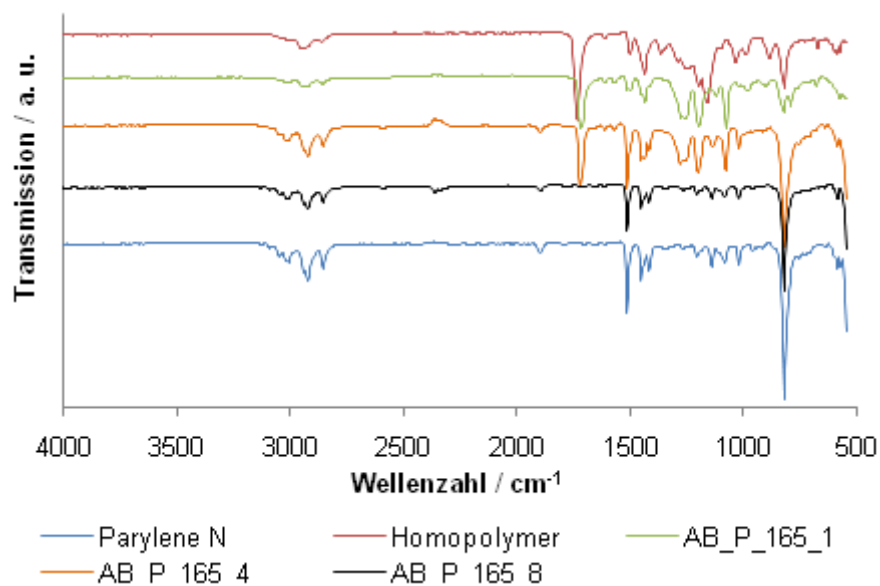


Abbildung 83. Infrarotspektren von Parylene N, Poly(carbmethoxy-*p*-xylylen) und dem Gradientencopolymer an unterschiedlichen Stellen in der Abscheidungskammer.

Tabelle 17. Ergebnisse der thermogravimetrischen und CHN-Analyse sowie der Differentialkalorimetrie für das carbmethoxy-substituierte Gradientencopolymer wobei 1 den Abschnitt zu Beginn und 8 den Abschnitt am Ende der Abscheidungskammer angibt.

Probe	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$T_g^a/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	C/%	H/%	Funktionalität ^b /%
Poly(carbmethoxy- <i>p</i> -xylylen)					74.06	6.21	
1	464	495	67	171	79.48	6.65	60 (62)
2	471	497	64	176	80.92	6.91	52 (44)
3	475	497	64	180	83.79	7.16	36 (28)
4	478	498	63	285	84.80	7.14	31 (30)
5	478	497	60	283	85.10	7.23	29 (25)
6	478	497	64	284	84.42	7.26	33 (23)
7	480	498	-	288	89.29	7.56	11 (8)
8	-	-	-	-	91.00	7.69	5 (2)
Parylene N					92.26	7.74	0

^a im Bereich von -50 bis 300 °C mit einer Heizrate von 20 °C/min, ^b Wert wurde nach gemessenem Kohlenstoffanteil bestimmt, Wert in Klammern wurde nach gemessenem Wasserstoffanteil bestimmt.

Die Schmelzpunkte der Polymere zeigen einen Anstieg. Bei den Glasübergangstemperaturen ist dieser Trend nur schwach ausgeprägt, jedoch wird für Proben im hinteren Teil keine Glasübergangstemperatur mehr festgestellt.

Der $T_{5\%}$ -Wert zeigt nur eine geringe Erhöhung. Die Temperatur des maximalen Abbaus (T_{\max}) bleibt nahezu konstant. Sehr gut zu sehen ist die Zunahme des Kohlenstoffanteils und des Wasserstoffanteils. Die Berechnung der Funktionalität aus dem Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil lassen eine Abschätzung des Anteils an funktionalisierter Repetiereinheit zu.

5.5.4 CVD von 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan

Bei der Abscheidung horizontal zur Flussrichtung wurde auch für andere Polymere festgestellt, dass die Filmdicke mit zunehmender Entfernung zum Ausgang des Pyrolyserohres abnimmt. Aufschluss über die Zusammensetzung eines gebildeten PPX-Filmes an unterschiedlichen Stellen, lieferte die Elementaranalyse. Das teilweise fluorierte Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen) eignet sich dafür gut, da die Kohlenstoffwerte zwischen 60% für das Homopolymer und für über 90% für das unfunktionalisierte PPX liegen.

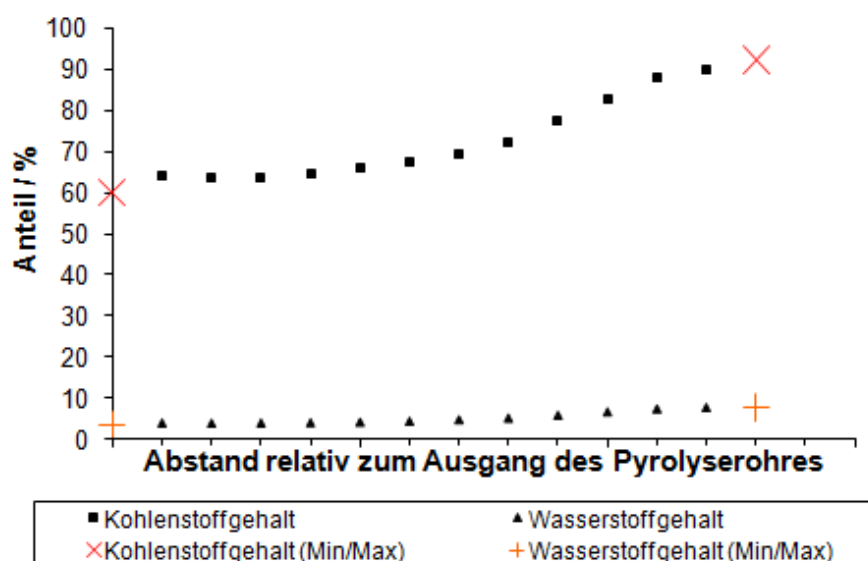


Abbildung 84. Zusammensetzung eines horizontal zur Monomerflussrichtung abgeschiedenen PPX-Filmes durch CVD von 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan.

In Abbildung 84 wird deutlich, dass mit zunehmendem Abstand zum Ende des Pyrolyserohres der Anteil an trifluoracetylfunktionalisiertem PPX abnimmt, wobei zu Beginn des Pyrolyserohres nahezu das Homopolymer Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen) gebildet wird und am Ende der 10 cm langen gleichmäßig gekühlten Abscheidungskammer nahezu unfunktionalisiertes PPX vorliegt. Die Berechnungen aus dem durch Elementaranalyse ermitteltem Wert ergeben eine maximale Funktionalisierung von 80 bis 87% und eine minimale Funktionalisierung von 0 bis 4% je nachdem ob der Kohlenstoff- oder der Wasserstoffanteil zur Ermittlung herangezogen wird. Da die

Abweichungen des Wasserstoffanteils im Vergleich des Homopolymers zu Parylene N wesentlich geringer sind als für den Kohlenstoffwert, ist davon auszugehen, dass die Berechnungen für den Kohlenstoffgehalt genauer sind.

Betrachtet man die IR-Spektren, aufgenommen an unterschiedlichen Positionen der Abscheidungskammer, und vergleicht sie mit dem Homopolymeren Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen) und Parylene N, so wird ebenfalls deutlich, dass sich ein Gradient bildet, bei dem zunächst bevorzugt funktionalisiertes PPX und gegen Ende nicht funktionalisiertes PPX abgeschieden wird. Es wird eine Intensitätsabnahme der Carbonylbande (etwa 1700 cm^{-1}) und charakteristischer Banden bei 1200 und 1150 cm^{-1} und eine Zunahme der Bande eines *para*-substituierten Aromaten bei 819 cm^{-1} beobachtet.

Auch die thermogravimetrische Analyse bestätigt die Bildung eines Gradientencopolymers. Abbildung 86 und Abbildung 87 zeigen, dass mit steigendem Abstand zum Ende des Pyrolyserohres die Temperaturstabilität der Proben zunimmt und der maximale Abbau zu höheren Temperaturen verschoben wird. Ebenfalls weisen die Proben mit höherem Fluorgehalt einen Restascheanteil von ca. 50% auf während etwa 15% Restascheanteil bei geringer Funktionalisierung gemessen wird. Eine tabellarische Auflistung der Messwerte befindet sich im experimentellen Teil.

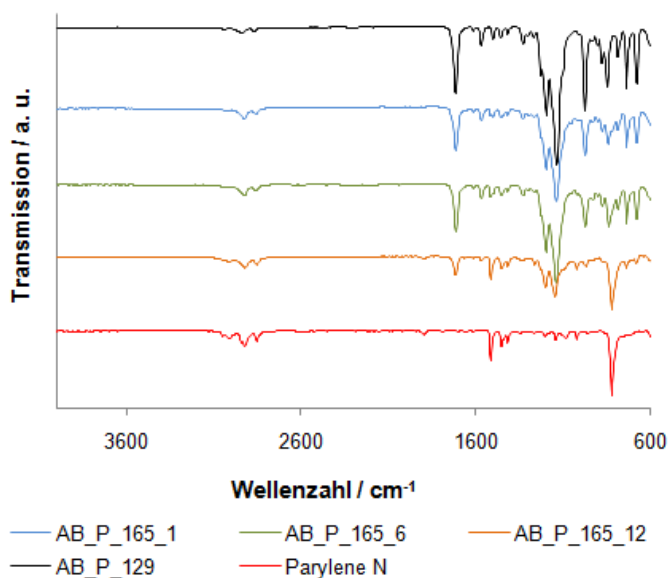


Abbildung 85. Infrarotspektrum von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen) (AB_P_129), Parylene N und dem Gradientencopolymer aus 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan (AB_P_165), wobei AB_P_165_1 am Kammeranfang, AB_P_165_6 in der Mitte und AB_P_12 am Ende der Kammer aufgenommen wurde.

Tabelle 18. Ergebnisse der Elementaranalyse und aus den gemessenen Kohlenstoffanteilen berechneter Anteil an funktionalisiertem PPX.

Messpunkt	Kohlenstoffanteil/%	Wasserstoffanteil/%	Anteil an Funktionalität berechnet aus dem Kohlenstoffanteil ^a /%
Theorie (100% Funktionalität)	60.01	3.53	100
1	64.05	3.95	78 (82)
2	63.70	3.84	80 (87)
3	63.71	3.93	80 (83)
4	64.70	4.03	75 (79)
5	65.83	4.13	70 (76)
6	67.47	4.35	63 (68)
7	69.39	4.72	56 (57)
8	72.42	5.14	46 (46)
9	77.39	5.82	31 (30)
10	82.79	6.68	18 (15)
11	87.86	7.39	8 (5)
12	90.13	7.74	4 (0)
Theorie Poly(<i>p</i> -xylylen)	92.26	7.74	0

^a Der Wert wurde aus dem Kohlenstoffanteil der gemessenen Elementaranalysen berechnet. In Klammern angegeben ist der Anteil, berechnet aus dem gemessenen Wasserstoffanteil.

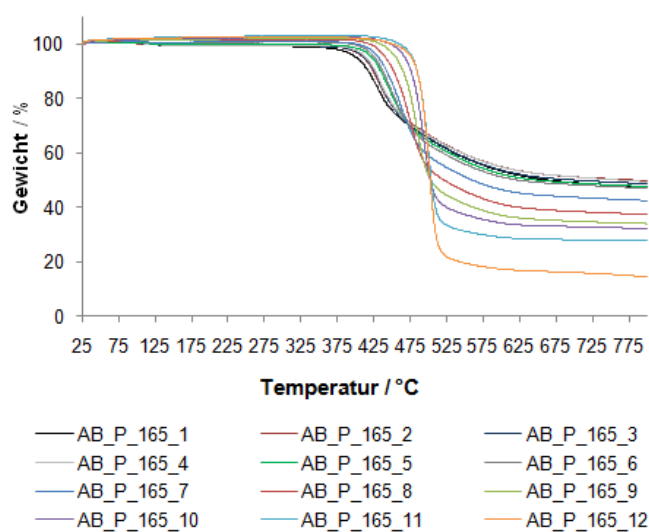


Abbildung 86. Thermogravimetrischer Abbau des Gradientencopolymers aus 4-Trifluoracetyl-*p*-xylylen, AB_P_165_1 ist der Filmabschnitt direkt nach dem Pyrolyserohr, AB_P_165_12 ist der Filmabschnitt am Ende der Verdampfungskammer.

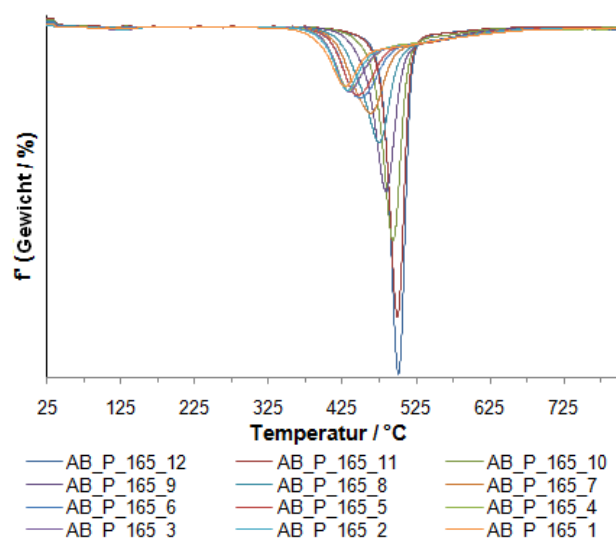


Abbildung 87. 1. Ableitung der Kurve des thermogravimetrischen Abbaus des Gradientencopolymers aus 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan.

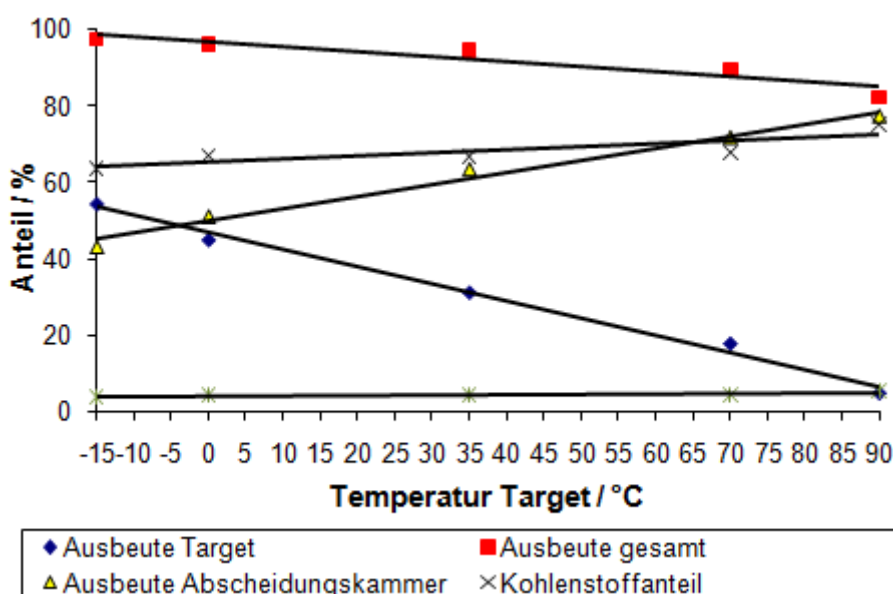


Abbildung 88. CVD-Prozess mit 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan und temperaturkontrollierte Abscheidung des PPX auf dem Target.

In weiteren Versuchen wurde für eine temperaturkontrollierte Abscheidung des Polymers auf einem Target senkrecht zum Monomerfluss bei -15 bis 90 °C gezeigt, dass sich die Polymerzusammensetzung (Elementaranalyse) zwischen Werten von 37 bis 80% Funktionalisierung ändert. Allerdings zeigt sich anders als erwartet, dass bei höheren Temperaturen eine geringere Funktionalität (37% bei 90 °C) vorliegt als bei niedrigeren Temperaturen (80% bei -15 °C). Die Ausbeute in der gesamten Kammer (Target und Kammerwand) zeigt insgesamt eine geringe Abnahme der Abscheidungsmenge. Der Anteil an abgeschiedenem Polymer auf dem Target nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Abscheidungen an den Kammerwänden nehmen mit

steigender Temperatur des Targets zu. Der Anteil an Funktionalisierung für die Kammerwand wurde nicht bestimmt. Es ist zu erwarten, dass sich die Zusammensetzung des Polymerfilms im Verlauf der Kammer sehr stark ändert.

Tabelle 19. Temperaturkontrollierte Abscheidung von PPX-Filmen durch Pyrolyse von 4-Trifluoracetyl-[2.2]-paracyclophan.

Abscheidungs- temperatur/°C	Gesamtaus- beute/%	Ausbeute Target/%	Ausbeute Kammer/%	Kohlen- stoffan- teil/%	Wasser- stoffan- teil/%	Anteil an funkt. Polymer ^a /%
-15	97	54	43	63.65	3.84	80
0	96	45	51	66.94	4.35	65
35	95	31	63	66.71	4.33	66
70	90	18	72	67.85	4.57	62
90	82	5	77	75.18	5.52	37

^a berechnet aus Kohlenstoffanteil nach Elementaranalyse

5.5.5 Fazit

Aus dieser Reihe von Experimenten wird deutlich, dass die Synthese eines homogenen Films aus monofunktionalisierten PPX nicht möglich ist, wenn sich nach Ende des Pyrolyserohres eine statische Kammer befindet. In diesem Fall werden Gradientencopolymere gebildet, wie bereits für im 180 oder 90° Winkel stehende Verdampfungszonen mit unterschiedlichen Präkursoren gezeigt wurde.^[22, 23, 104] Es ist davon auszugehen, dass es notwendig wird eine bewegliche Abscheidungskammer, eine Art Trommel mit homogener Durchmischung der Substrate, zu nutzen. Ein zum Monomerstrom senkrechtes Target bietet eine bessere Option, jedoch wird durch die temperaturkontrollierte Abscheidung nicht verhindert, dass sich die Polymerzusammensetzung ändert. Die Ausbeute wird ebenfalls reduziert.

Es wird festgestellt, dass sich der Einsatz von monosubstituierten Präkursoren negativ auf die Homogenität des Films auswirkt und ein einfacher Aufbau der Abscheidungskammer zu Gradientencopolymeren führt. Werden größere Flächen beschichtet, so ist immer die Homogenität des Filmes an unterschiedlichen Punkten zu überprüfen. Ebenso ist es bei der Nutzung von monofunktionalisierten Präkursoren notwendig die Zusammensetzung des resultierenden Polymers anzugeben. In dieser Arbeit wird aufgrund dieser Ergebnisse hauptsächlich mit difunktionalisierten Präkursoren gearbeitet, die die Darstellung von Homopolymeren ermöglichen.

5.6 Vernetzungsreaktionen mit vinylischen [2.2]Paracyclophanen

Ziel der Versuche zur Vernetzung des löslichen Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen)s mit vinylischen [2.2]Paracyclophanen ist, die für die Anwendung ungünstige Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie THF oder Chloroform zu verringern. Hierbei wurden zur Copolymerisation zwei verschiedenen Präkursoren (4,12-Divinyl[2.2]paracyclophan und 4,12-Carboxymethylethenyl[2.2]paracyclophan) eingesetzt. Zur Stabilität der vinylischen Gruppen gibt es literaturbekannte Beispiele, bei denen unterschiedliche Stabilitäten während der Pyrolyse nachgewiesen werden.^[105-107] Im ersten Fall wird eine Vernetzungsreaktion während der Pyrolyse vermutet, die direkt zu einem vernetzten Polymer führt (IR-spektroskopischer Nachweis). Im zweiten Fall bleibt die Doppelbindung während des CVD-Prozesses stabil, und in einer folgenden Metathese-Reaktion wird ein methacrylatfunktionalisiertes PEG an die Polymeroberfläche angeknüpft. Unabhängig von diesen Ergebnissen wurde ebenso IR-spektroskopisch der Erhalt der vinylischen Funktion nachgewiesen. Initiierung von 4-Vinyl[2.2]paracyclophan mit anionischen, kationischen und radikalischen Initiatoren in Lösung führte zu löslichen Polymeren, was zu der Annahme führt, dass in diesem Fall ebenfalls nicht vernetzte Produkte entstehen.^[108] Für Poly(alkinyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) ist eine thermische Nachvernetzung bei Temperaturen ab 250 °C bekannt.^[21]

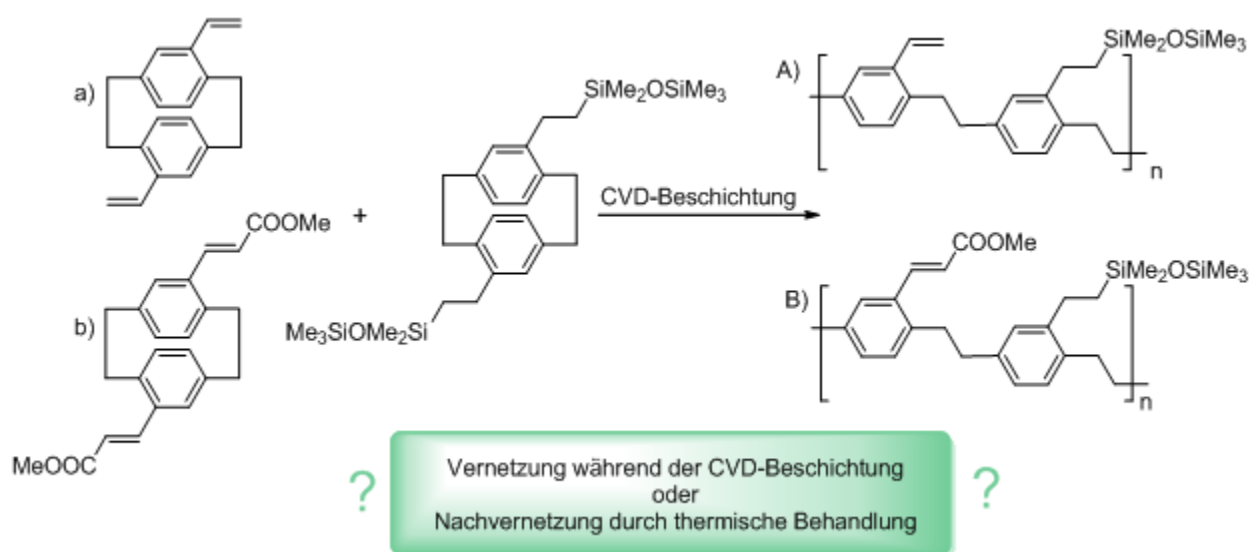


Abbildung 89. Möglichkeiten zur Herstellung vernetzter PPX-Copolymere.

5.6.1 Vinyl- und siloxanmodifiziertes Poly(*p*-xylylen)

Für die Copolymerisation wurden zunächst beide Präkursoren im Verhältnis 2:1 (Vinyl- zu Siloxaneinheit) vermischt und in der Pyrolyseapparatur auf 150 °C erhitzt, um das Verdampfen beider Präkursoren zu ermöglichen. Die Pyrolysetemperatur betrug 500 °C und es wurde bei -15 °C abgeschieden. Hierbei entstand ein farbloser, opaker Film von schlechter mechanischer Stabilität. Die Ausbeute vor Reinigung betrug 98%. Erste Löslichkeitsversuche bei Raumtempe-

ratur und unter Rückfluss zeigten eine teilweise Unlöslichkeit in THF, Toluol und Chloroform, bei der ein starkes Aufrollen des Filmes beobachtet wurde. Eine Extraktion mit Chloroform zeigte, dass erhebliche Mengen (43%) des Filmes in Lösung gingen, wobei die Filmstruktur erhalten blieb. IR-spektroskopische Untersuchungen belegen die Anwesenheit von Signalen beider Präkursoren (Abbildung 90). Das bedeutet, dass auch nach der Extraktion noch siloxanmodifiziertes PPX im Film vorhanden ist. Die Vinyl-Bande zeigt, dass keine (vollständige) Vernetzung des Polymers stattgefunden hat.

Eine differentialkalorimetrische Analyse der mit Chloroform extrahierten Probe zeigte weder Glasübergangstemperaturen noch Schmelzpunkte in einem Bereich von -5 bis 200 °C. Der thermogravimetrische Abbau ist wie zu erwarten einstufig.

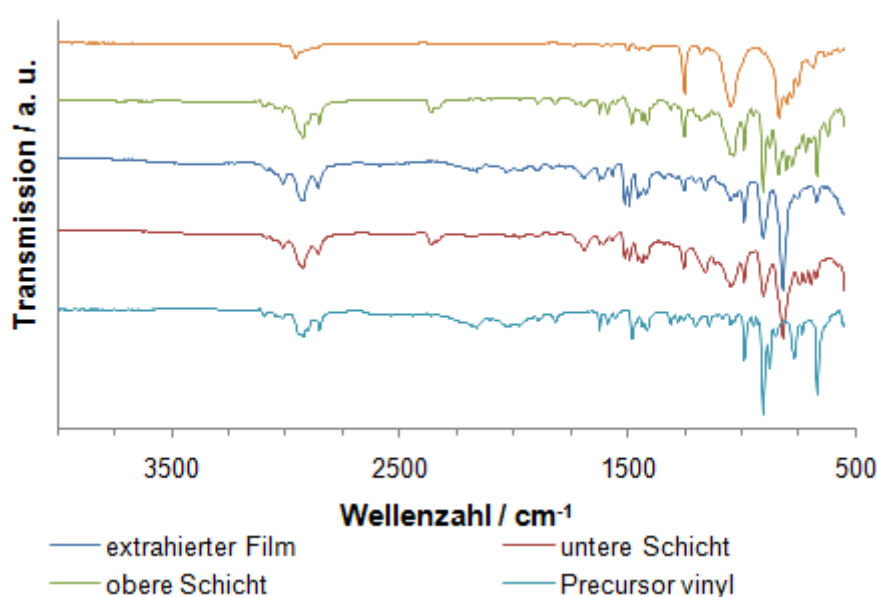


Abbildung 90. Infrarotspektren eines aus siloxan- und vinylmodifizierten [2.2]Paracyclophan hergestellten Polymerfilms und die Spektren der Präkursor zum Vergleich. Mit „unterer Schicht“ ist die Filmoberfläche in Richtung Glaswand gemeint, „obere Schicht“ bezieht sich auf die später abgeschiedene Filmoberfläche. (s. Abbildung 91)

5.6.2 Acrylat- und siloxanmodifiziertes Poly(*p*-xylylen)

Für die Copolymerisation des siloxan- und acrylatmodifizierten Paracyclophans wurden eine Pyrolysetemperatur von 550 °C und eine Abscheidungstemperatur von -15 °C gewählt bei einem Verhältnis der Ausgangssubstanzen von 1.5:1 (Vinyl- zu Siloxaneinheit) gewählt. Die Verdampfungskammer wurde zunächst auf 150 °C und anschließend auf über 200 °C erhitzt. Es entstand ein opaker, dehnbarer Film mit geringer Adhäsion an der Glaswand. Nach Extraktion mit Chloroform, bei der sich der Film stark rollt bleibt die Filmstruktur erhalten. Es entsteht ein stabiler, wenig elastischer Film mit noch 64% seiner ursprünglichen Masse. IR-spektroskopische Messungen zeigen eine Bildung eines zweischichtigen Filmes, bei dem je nach be-

trachteter Oberfläche die Banden der beiden funktionellen Gruppen besonders ausgeprägt sind. (s. Abbildung 91 und Abbildung 92)

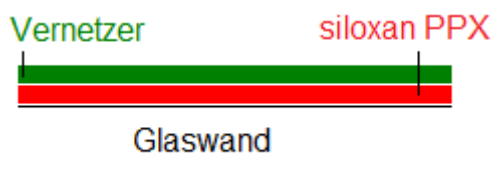


Abbildung 91. Doppellagiger Film aus siloxanmodifiziertem und vinylischem PPX.

Differentialkalorimetrische Untersuchungen des mit Chloroform extrahierten Films zeigen weder Glasübergangstemperaturen noch Schmelzpunkte in einem Bereich von -50 bis 200 °C. Der thermogravimetrische Abbau ist einstufig.

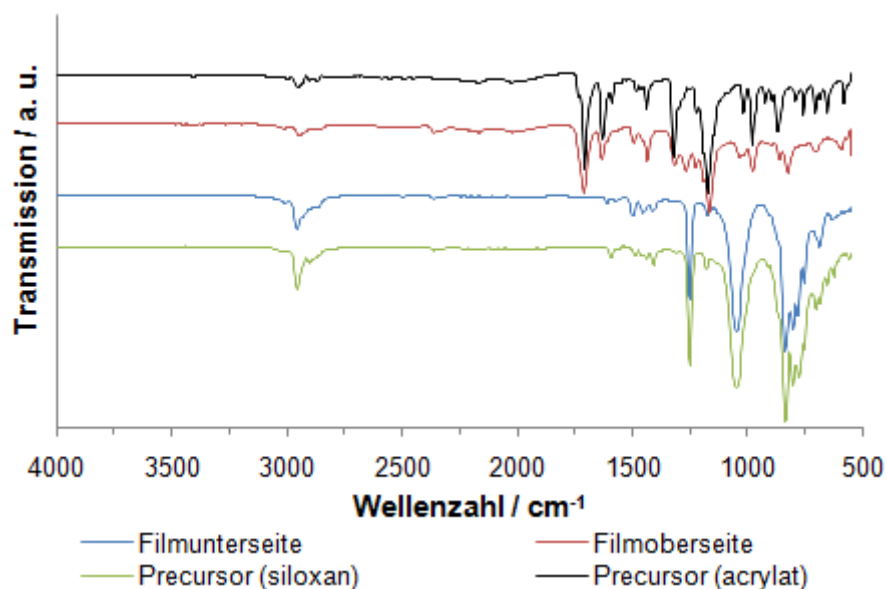


Abbildung 92. IR-Spektren eines aus siloxan und acrylatmodifizierten [2.2]Paracyclophan hergestellten zweilagigen Polymerfilms und die Spektren der Präkursor zum Vergleich.

Die thermische Nachbehandlung des Filmes unter Stickstoff für eine Minute bei 260 °C und anschließend einer Stunde bei 250 °C führte nur zu einer geringen Abnahme der C=C-Bande (1631 cm^{-1}) im Infrarotspektrum. Dies zeigt, dass noch höhere Temperaturen zur Vernetzung genutzt werden müssten.

5.6.3 Fazit

Es wurde gezeigt, dass eine Copolymerisation von zwei verschiedenen Paracyclophanen möglich ist. Jedoch ist eine Kontrolle der Homogenität der Filme schwierig, da bedingt durch unterschiedliches Verdampfungsverhalten der Präkursoren keine einheitliche Verdampfungsge-

schwindigkeit des Präkursorgemisches gegeben ist. Die Wahl eines Aufbaus, in dem sich zwei unterschiedlich temperierte Verdampfungszonen befinden, wäre eine vielversprechende Alternative.

Die Pyrolyse von vinylischen Präkursoren führt zwar zur Bildung unlöslicher Filme mit inkorporierten Siloxaneinheiten, jedoch ist diese Unlöslichkeit wahrscheinlich nicht durch eine Vernetzung der Filme während der Abscheidung, sondern nur durch die Ausbildung eines Copolymers bedingt. Ein weiterer Nachteil ist die zusätzlich notwendige Nachbehandlung der Filme mit starker thermischer Belastung des Substrates. Der gewünschte Einsatz von nur einigen Prozent an Vernetzer, um die guten Eigenschaften des siloxanmodifizierten PPX zu erhalten, schließt ebenso die mögliche Verwendung anderer Copolymere ohne thermische Nachbehandlung aus. Das Erreichen von Unlöslichkeit löslicher PPX-Homopolymere durch Copolymerisation mit vinylischen Präkursoren wurde nicht weiter verfolgt, da bestätigt werden konnte, dass eine zeitgleiche Vernetzung nicht stattfand.

5.7 Reaktive Poly(*p*-xylylen)e

5.7.1 Stickstoffhaltige Poly(*p*-xylylen)e

Als stickstoffhaltige Präkursoren standen 4-Amino-, 4-Aminomethyl- und 4-N,N-Dimethylaminomethyl[2.2]paracyclophan, sowie 4-Carbamido-, 4-N-Methylcarbamido- und 4-N,N-Dimethylcarbamido[2.2]paracyclophan zur Verfügung (Abbildung 93). Im Vordergrund der Versuche standen die erfolgreiche Synthese der funktionalisierten Polymere und deren Analyse. Auf die Problematik der Polymerzusammensetzung (s. Kapitel 5.5 Poly(*p*-xylylen)e aus monofunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen) wurde nicht eingegangen. Alle gebildeten Filme wurden senkrecht zum Monomerfluss abgeschieden, und die Zusammensetzung wurde für einen definierten Bereich auf dem Target bestimmt.

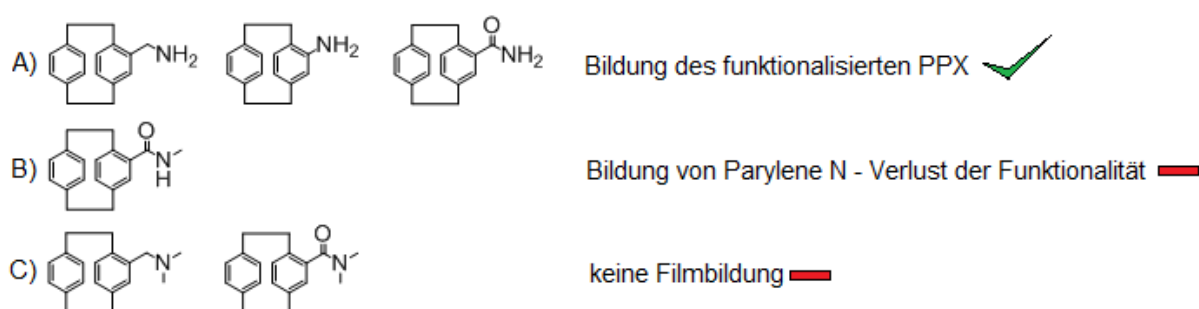


Abbildung 93. Im CVD-Prozess eingesetzte Stickstoff enthaltende [2.2]Paracyclophane und Zusammenfassung der Ergebnisse bei der Pyrolyse.

Der Einsatz von aminomethyl- und aminofunktionalisierten Präkursoren führte wie gewünscht zu den funktionalisierten Polymeren, wobei die Filme geringen Mengen an niedermolekularen Verunreinigungen enthielten, welche durch Extraktion mit Aceton entfernt wurden. In allen drei Fällen gelang die Herstellung transparenter Filme. Die IR-spektroskopische Analyse zeigt mehrere charakteristischen Banden für die aliphatische Aminogruppe bei 1567, 1500 und 1309 cm^{-1} und für die aromatische Aminogruppe bei 3472 und 3357 cm^{-1} . Zusätzlich zeigt sich die Ähnlichkeit der Präkursor- und Polymerspektren. Die Elementaranalysen zeigen, dass im Falle der Aminomethylgruppe eine Funktionalisierung zwischen 60 und 100% erreicht wurde. Im Fall von Amino-PPX wurde nach Berechnung aus den Werten der Elementaranalyse eine Funktionalisierung zwischen 60 und 70% erreicht.

Betrachtet man die Elementaranalyse für das carbamidofunktionalisierte PPX, ergeben sich Anteile der funktionellen Gruppe zwischen 0 bis 70%. Hierbei lagen für die Messung des Kohlenstoffgehaltes beide Messwerte um fast 1.4% auseinander, sodass die Messwerte von Wasserstoff und Stickstoff mit 70 und 57% als wahrscheinlicher eingestuft werden können. IR-spektroskopisch zeigt sich auch hier die Carbonylbande als eindeutiger Nachweis für die vorhandene funktionelle Gruppe im gebildeten Polymer. Für die Bildung von funktionalisierten Polymeren sprechen ebenfalls die eindeutigen Glasübergangstemperaturen und Schmelzberei-

che sowie die verminderte thermogravimetrische Stabilität, die sich für alle drei Polymere von Parylene N stark unterscheiden.

Tabelle 20. Ergebnisse der Untersuchungen von Poly(amino-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) und Poly(aminomethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen).

Polymer	Elementaranalyse			Differentialkalorimetrie		thermogravimetrischer Abbau	
	C/% ^a	H/% ^a	N/% ^a	T _g /°C	T _m /°C	T _{5%} /°C	T _{max} /°C
Aminomethyl-PPX	78.70 (>100%)	7.76 (98%)	6.69 (60%)	53	149	343	487
Amino-PPX	82.41 (58%)	7.54 (>100%)	8.51 (70%)	121	329	466 ^a	498
Carbamido-PPX	77.57 (0%)	6.53 (70%)	6.17 (57%)	126	- ^b	427	475

^a in Klammern ist die aus den gemessenen Werten bestimmte Funktionalität des Polymers angegeben,

^b zweite Heizkurve, im Bereich zwischen -50 und 300 °C bei einer Rate von 20 °C/min.

Vergleicht man Poly(amino-*p*-xylylen) und Poly(aminomethyl-*p*-xylylen nach längerer Lagerung (ca. 2 Jahre), stellt man für den aminomethylfunktionalisierten Film keine optische Veränderung fest. Der aminofunktionalisierte Film zeigt eine starke Braunfärbung (s. Abbildung 94). Es ist also davon auszugehen, dass die UV-Stabilität des aminomethyl-funktionalisierten PPX-Films höher als die des aminfunktionalisierten Filmes ist.

IR-Messungen der Filme mit einer Kantenlänge von 2 cm zeigen, dass die Verteilung der funktionellen Gruppen in diesem Bereich homogen ist, jedoch ist wie beim Einsatz anderer monofunktionalisierter [2.2]Paracyclophane eine Inhomogenität für größere Flächen zu erwarten.



Abbildung 94. Poly(amino-*p*-xylylen)- Film nach Lagerung von zwei Jahren.

Der Einsatz des *N,N*-dimethylaminomethylfunktionalisierten Präkursors lieferte ein dunkelviolett bis schwarzes Öl. Eine Filmbildung konnte nicht beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass die methylierte Aminogruppe trotz niedriger Pyrolysetemperaturen (550 °C) während des CVD-Prozesses nicht stabil ist.

Betrachtet man die carbamidofunktionalisierten Präkursoren, stellt man für diese ebenfalls fest, dass mit steigendem Methylierungsgrad die Stabilität während des Pyrolyseprozesses sinkt. Für das Carbamido- und *N*-Methylcarbamidoderivat können noch Filme hergestellt werden, während das *N,N*-Methylcarbaminoderivat zu wachsartigen Ablagerungen führt. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die *N*-methylcarbamido-Gruppe abgespalten wird und die gebildeten Filme ein IR-Spektrum wie Parylene N zeigen. Auch die Elementaranalyse von Poly(*N*-methylcarbamido-*p*-xylylen) zeigt nur noch Spuren von Stickstoff (0.31% N entsprechen 2% Funktionalität, erwartet: 5.28% N), die ebenfalls die Bildung von Parylene N bekräftigt. Der einstufige thermische Abbau ist vergleichbar zu Parylene N.

5.7.1.1 Fazit

Die Herstellung von amino-, aminomethyl- und carbamidofunktionalisierte PPX gelang. Der Nachweis erfolgte IR-spektroskopisch sowie über thermogravimetrischen Abbau und differenti-alkalorimetrische Messungen. Durch Elementaranalyse konnten keine quantitativen Ergebnisse erhalten werden, jedoch kann die Bildung eines funktionalisierten Polymers als gesichert angesehen werden. Betrachtet man nur den gemessenen Stickstoffgehalt der synthetisierten Polymere, so erwartet man Polymere mit 60 bis 70% funktionalisierter Repetiereinheit. Jedoch müssen diese Ergebnisse kritisch betrachtet werden, da die Berechnungen bezogen auf den Kohlenstoff- oder Wasserstoffgehalt der Polymerproben zu stark unterschiedlichen Ergebnissen führen. Im Fall von Poly(*N*-methylcarbamido-*p*-xylylen) konnte nachgewiesen werden, dass unfunktionalisiertes Polymer entsteht. Pyrolyse der zweifach *N*-methylierten [2.2]Paracyclophane führten zu keiner Filmbildung.

Im Wesentlichen wurde die literaturbekannte Bildung von amino- und aminomethylfunktionalisiertem PPX bestätigt.^[78, 81, 109] Einige Analysedaten sind ergänzt worden und es wurde aufgezeigt, dass eine Berechnung der Funktionalität zu problematisch werden kann. (s. Abschnitt 5.5 Poly(*p*-xylylen)e aus monofunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen) Mit Poly(carbamido-*p*-xylylen) gelang die Herstellung eines weiteren funktionalisierten PPX, dessen Funktionalität eine Oberflächenmodifizierung zulassen würde. Die *N*-methylierten [2.2]Paracyclophane führten nicht zu den gewünschten funktionalisierten Polymeren. Somit scheiterte der Versuch, auf diesem Weg antibakteriell ausgestattetes PPX herzustellen.

5.7.2 Nutzung von reaktiven Polymeroberflächen zur Anknüpfung von Katalysatoren

5.7.2.1 Poly(*p*-xylylen)-Nanoröhren und deren Einsatz in der Katalyse

Dieser Teil der Arbeit beschreibt die Herstellung von funktionalisierten PPX-Nanoröhren, an die unter Verwendung der Klick-Chemie ein Katalysator angeknüpft wird. Dieses Material wurde anschließend auf seine Reaktivität überprüft und die Wiederverwendbarkeit in mehreren Katalysezyklen untersucht.

Dafür wurden zunächst durch Elektrosponnen wasserlösliche Polymernanofasern aus Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenoxid (PEO) oder Polyvinylpyrrolidon (PVP) hergestellt. Anschließend wurden diese Faservliese mit einem funktionalisierten PPX beschichtet (Konzept s. Abbildung 10). Durch Behandlung mit Wasser wurde das Templatpolymer herausgelöst, und es wurden funktionalisierte PPX-Nanoröhren erhalten.

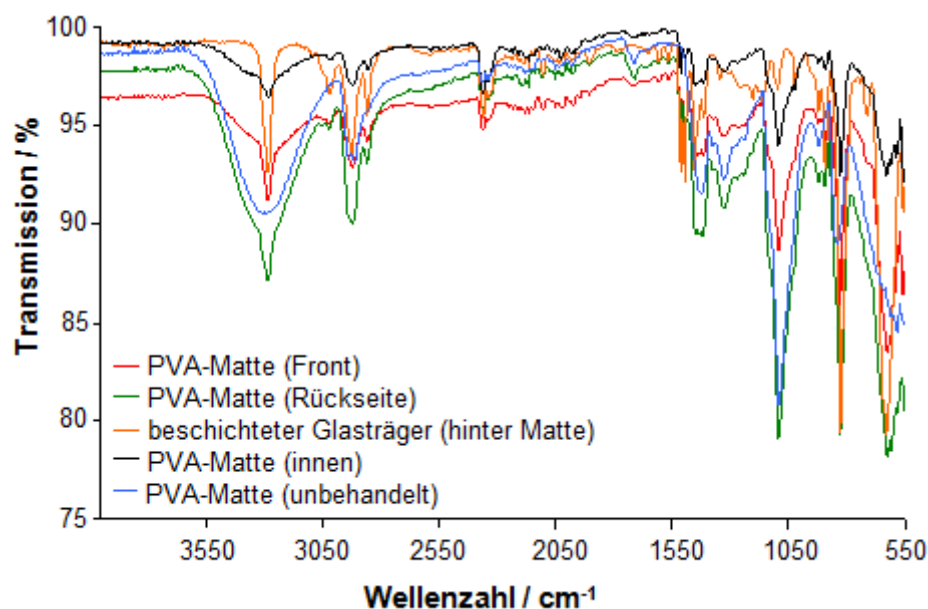


Abbildung 95. Poly(alkinyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) beschichtetes PVA-Faservlies.

Die IR-spektroskopische Auswertung mit PVA-Vliesen (Abbildung 95) ist erschwert, da die charakteristische Alkin-Bande mit der OH-Bande (beide ca. 3300 cm^{-1}) überlagert. Zusätzlich gelang es trotz langer Behandlung in Wasser bei erhöhten Temperaturen nicht, das Matrixpolymer vollständig zu entfernen, sodass in weiteren Versuchen PEO und PVP verwendet wurden. Beide Polymere konnten vollständig aus der Faser entfernt werden. PVP bietet den Vorteil, dass eine konzentrierte Polymerlösung zum Elektrosponnen verwendet werden kann, (15Gew.-%, $M_w = 1\,000\,000\text{--}1\,500\,000\text{ Da}$) im Vergleich zu PEO (4Gew.-%, $M_w = 900\,000\text{ Da}$). Zur Beschichtung wurden Fasermatten mit einem durchschnittlichen Faserdurchmesser von 800 nm verwendet. Um die Fasermatten mit funktionalisiertem PPX zu beschichten, wurden diese mit Hilfe eines Drahtes mit geringem Abstand vor dem Target befestigt. Etwa 0.15 g Präkursormaterial wurden eingewogen und bei 580 °C verdampft. Es schied sich ein leicht gelber Polymerfilm auf

den Fasermatten ab. Um zu gewährleisten, dass die Fasermatte vollständig beschichtet war, wurde überprüft, ob sich Polymerfilm auf dem Target befand. Bei späteren Versuchen wurde nach der ersten Beschichtung die Fasermatte um 180° gedreht und von der Rückseite erneut beschichtet, da bei Untersuchungen festgestellt wurde, dass die Beschichtungsdicke mit in der Fasermatte zur Rückseite hin immer geringer wird. Durch IR-spektroskopische Untersuchungen wurde die vollständige Beschichtung der Fasermatte, sowie das Vorhandensein der Funktionalität belegt. Ein Vergleich von extrahierten Fasermatten und nicht behandelten Matten zeigt die quantitative Entfernung des Matrixpolymers (Abbildung 96). Für das Alkynyl-PPX findet sich eine charakteristische Bande bei 3260 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$, charakteristisch für PEO ist eine Bande bei 1095 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$.

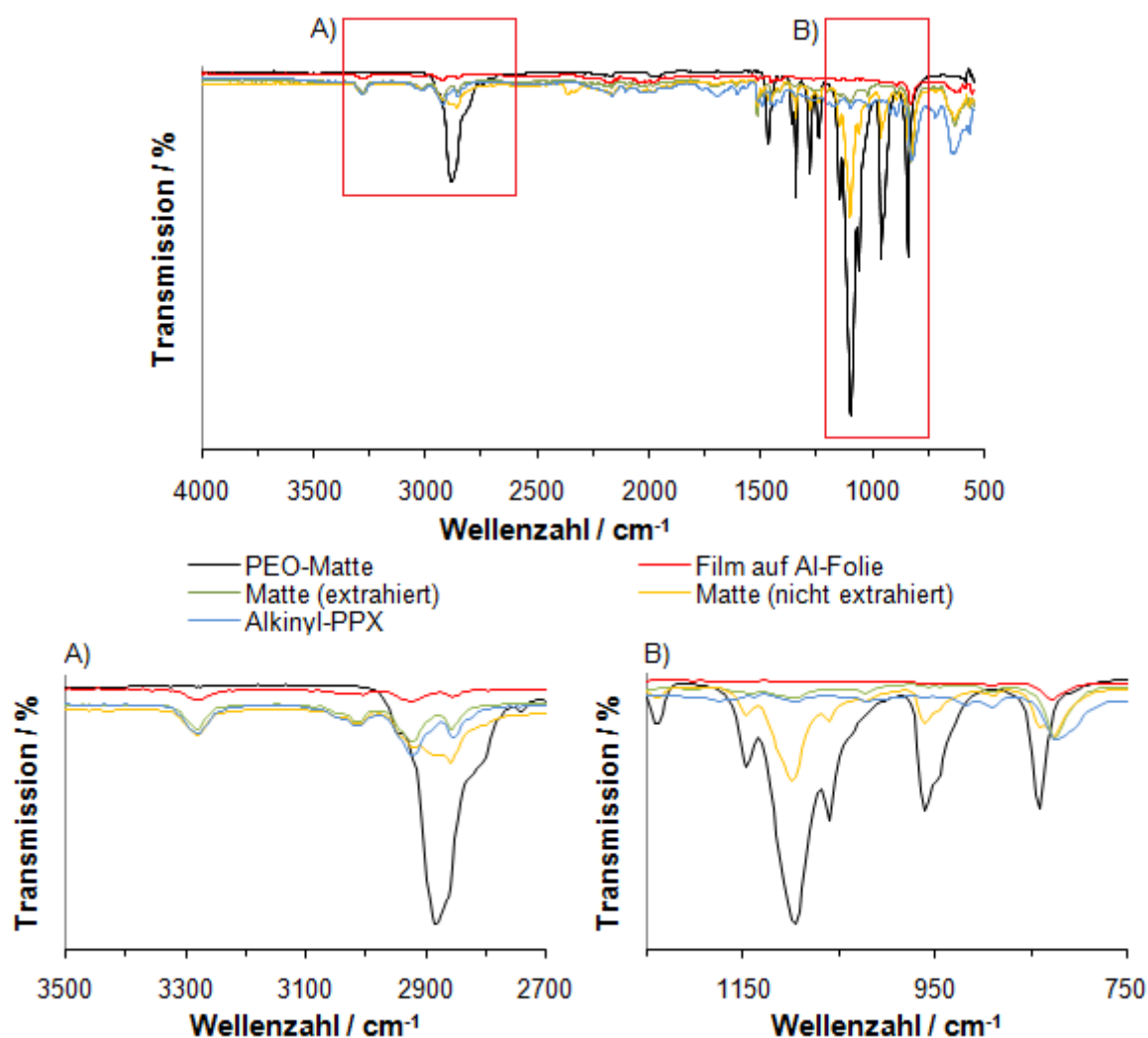


Abbildung 96. Vergleich der Infrarotspektren von unbeschichteter PEO-Fasermatte, Poly(alkynyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) und der beschichteten extrahierten und unbehandelten Fasermatte.

Untersucht man das Gewicht der Fasermatten vor und nach der Extraktion mit Wasser und vergleicht die Ergebnisse mit dem thermogravimetrischen Abbau, wird deutlich, dass die zwei Abbaustufen dem funktionalisierten PPX und dem Matrixpolymer zugeordnet werden können. Der

thermogravimetrische Abbau bestätigt die quantitative Entfernung des Matrixpolymers, da die Abbaustufe für reines PEO (max. Abbau: 399 °C) nur für das nicht behandelte aber beschichtete Faserfließ sichtbar war. Die extrahierte Probe zeigt nur die charakteristischen Abbaustufe des Poly(alkinyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen)s bei $T_{\max} = 480$ °C.

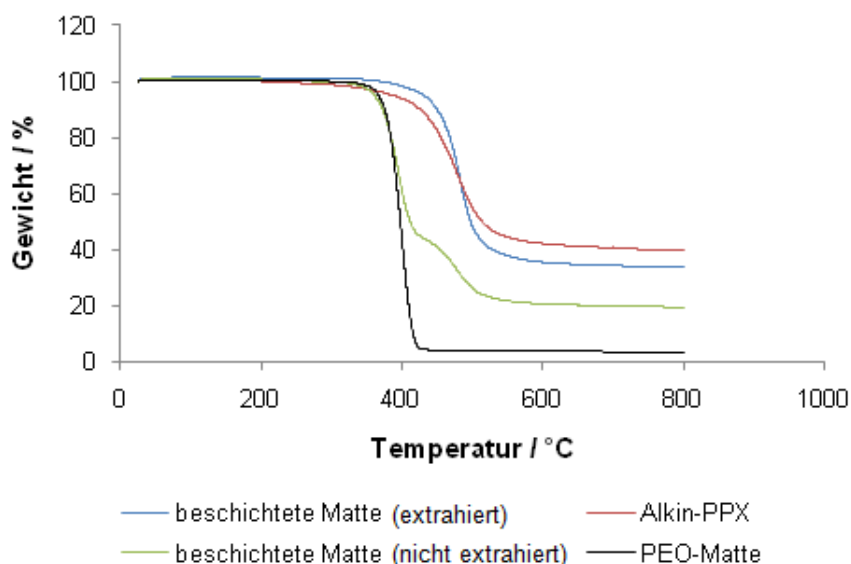


Abbildung 97. Thermogravimetrischer Abbau des Poly(alkinyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen)s und der Alkinyl-PPX beschichteten Fasermatte nach und vor der Extraktion mit Wasser unter Stickstoffatmosphäre. Gleichung für Massenverlust: $y = 0.3633x + 3.36$; x = Anteil an funkt. PPX/%, y = Anteil an Rückstand/%.

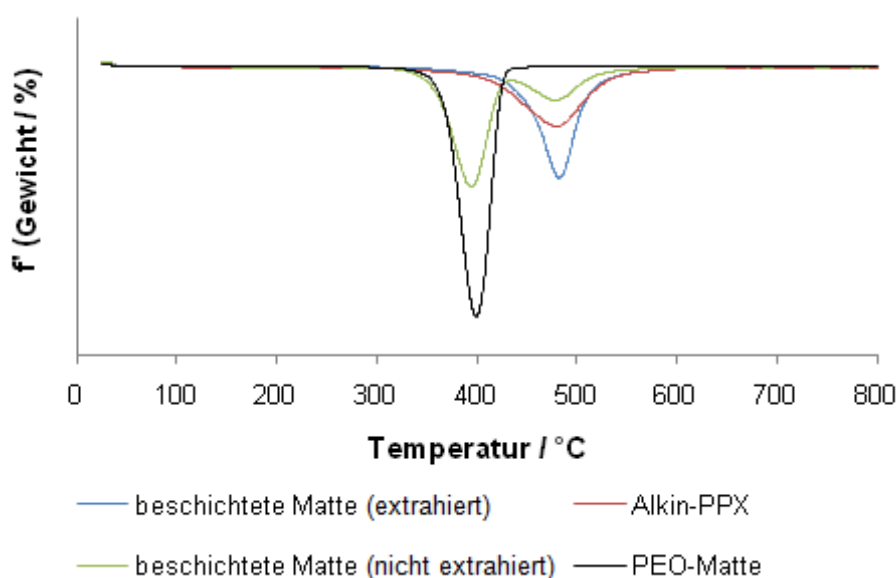


Abbildung 98. Erste Ableitung der thermogravimetrischen Analyse unter Stickstoffatmosphäre.

Der Restascheanteil nach thermogravimetrischen Abbau bis 800 °C unter Stickstoff beträgt für Experiment 1 19.5% (Tabelle 21). Berechnet man den theoretischen Wert aus dem Gewichtsverlust bedingt durch die Extraktion mit Wasser, würde man einen Wert von 18.5% erwarten.

Somit stimmen Gewichtsverlust nach Extraktion mit Wasser und Gewichtsverlust durch thermogravimetrischen Abbau quantitativ überein.

Tabelle 21. Ergebnisse für die Extraktion von alkynyl-PPX beschichteten PEO-Fasermatten.

Exp.	optische Eigenschaften	Gewicht vor Hydrolyse/mg	Gewicht nach Hydrolyse/mg	Gewichtsverlust/%
1	teilweise gelber Film	33.88	6.40	80.5
2	teilweise gelber Film	28.54	11.91	58

SEM-Aufnahmen zeigen, dass die Beschichtung der Fasermatten unter Erhaltung der Faserstruktur möglich ist. In Abbildung 99 ist zu erkennen, dass nach Extraktion mit Wasser glatte Hohlfasern aus Poly(alkynyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) zurückbleiben und die Beschichtung durch die gute Spaltgängigkeit in der gesamten Fasermatte stattfindet.

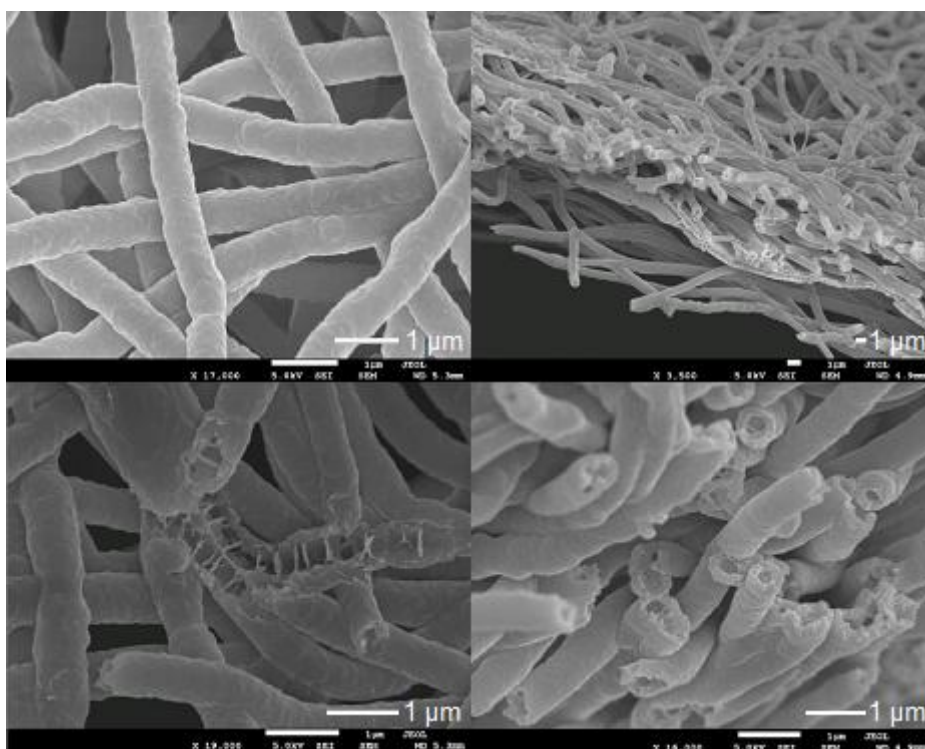


Abbildung 99. Mit Poly(alkynyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) beschichtete PEO-Fasermatten, die mit Wasser extrahiert wurden.

Die extrahierten funktionalisierten PPX-Fasermatten wurden im Arbeitskreis Studer von Johannes Hepperle mit einem azidfunktionalisierten NMRP-Katalysator in einer Klick-Reaktion funktionalisiert (s. Abbildung 100). Der Nachweis erfolgte IR-spektroskopisch und durch Elementaranalyse (Bestimmung des Stickstoffgehalts). Anschließend wurde die Aktivität des Katalysators

in einer Modellreaktion (Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd) untersucht. Nach jedem Katalysezyklus wurde die Fasermatte gewaschen und gewogen. Es wurde festgestellt, dass trotz eines Gewichtsverlustes von 26% auch nach einundzwanzig durchgeführten Katalysezyklen der Umsatz der Modellreaktion quantitativ (>98%) war. Allerdings wurde die Fasermatte stark von der Reaktionslösung angegriffen, sodass nach 20 Zyklen nur noch sehr spröde Fasermattenfragmente zurückgewonnen werden konnten.

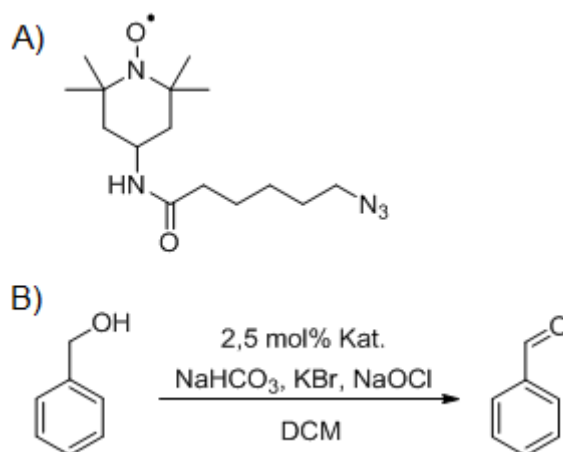


Abbildung 100. Modellreaktion: Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit Hilfe von katalysator-funktionalisierten PPX-Nanoröhren und Struktur des azidfunktionalisierten TEMPO-Katalysators hergestellt im AK Studer von Johannes Hepperle.

SEM-Aufnahmen (Abbildung 101 und Abbildung 102) der Fasermatten nach Durchlaufen der Katalysezyklen zeigen, dass die Strukturen der Röhren weitgehend erhalten bleiben, aber die zunächst glatte Oberfläche rauer wird und sich Löcher in den Röhren bilden. Es ist davon auszugehen, dass dies auf Grund der drastischen Katalysebedingungen (Einsatz von KBr und NaOCl) geschieht. Teilweise sind zusätzlich flockenartige bis kristalline Ablagerungen auf den Fasermatten zu erkennen, die auf eine Salzablagerung während der Katalyse schließen lassen.

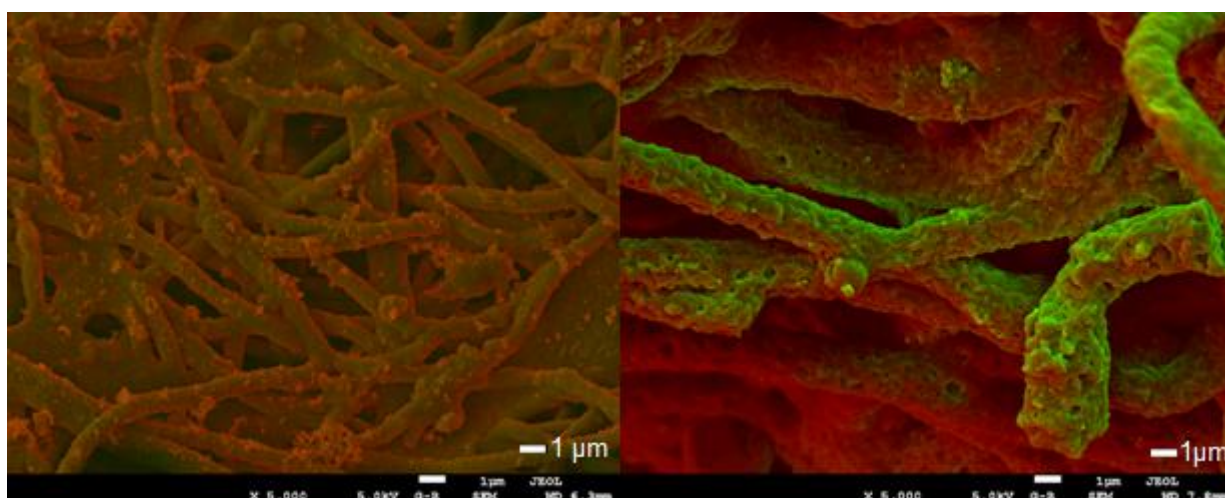


Abbildung 101. SEM-Aufnahmen in Falschfarbenüberlagerung von SEI- (bessere Auflösung in einer Aufnahmeebene) und LEI- (bessere Tiefenauflösung) Detektoren.

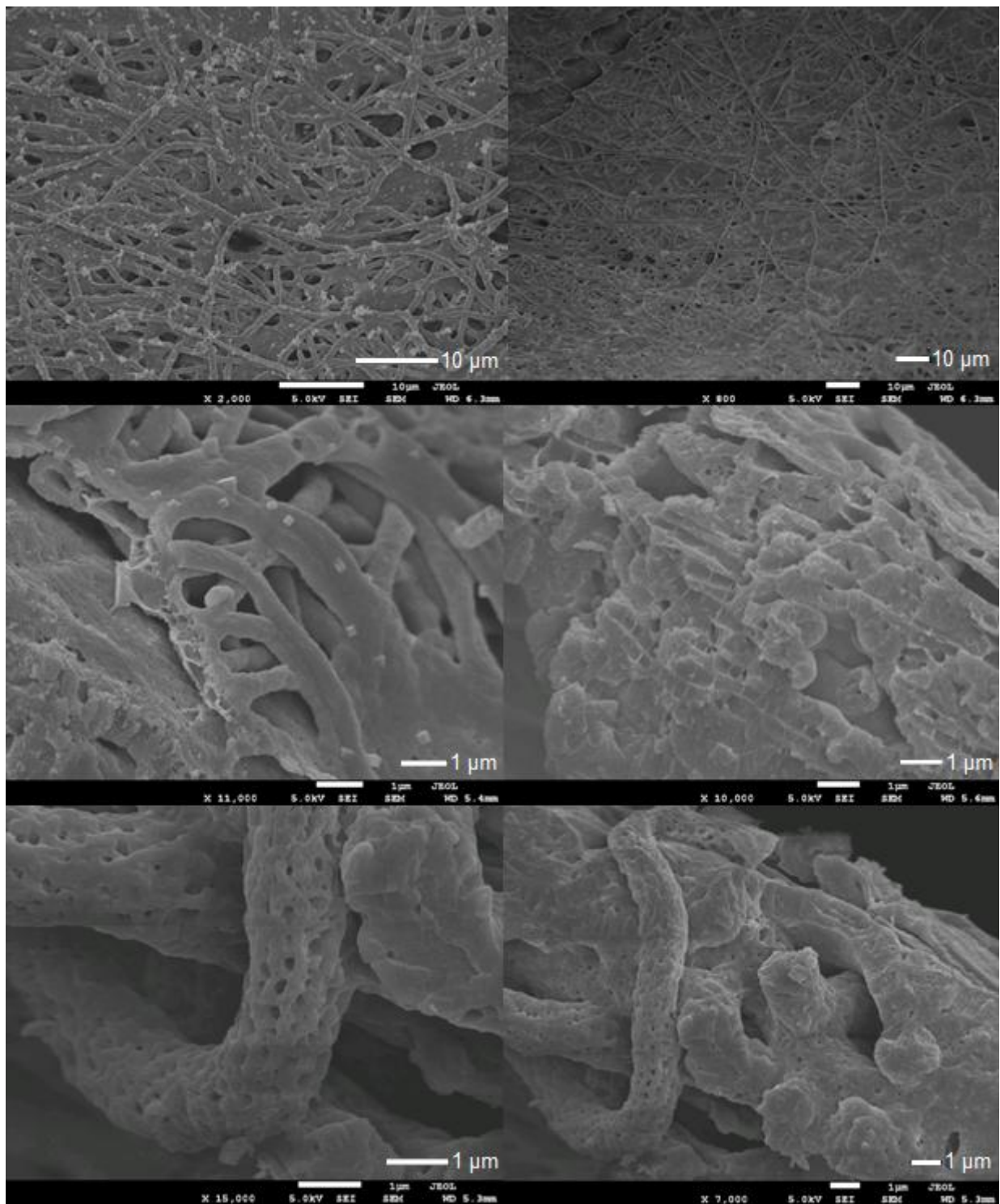


Abbildung 102. SEM-Aufnahmen der Fasermatten nach Durchlaufen von 21 Katalysezyklen bei einem Gewichtsverlust von 26%.

5.7.2.2 Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) beschichtete Nanofasern

Um die Beschichtung der Fasermatten auf ein weiteres Polymer auszuweiten, wurde zur Beschichtung von Fasermatten ebenfalls 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan verwendet.

IR-Spektren von beschichteten PVA-Fasermatten zeigen, dass bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C das funktionalisierte PPX (intensivstes Signal der Carbonylbande bei 1716 cm⁻¹) auf den PVA-Fasern abgeschieden wird.

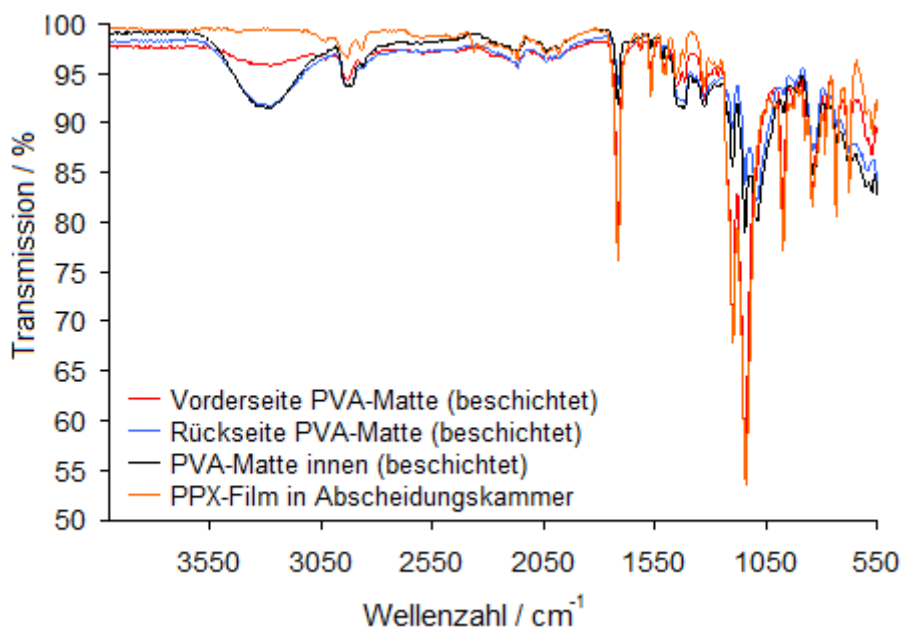


Abbildung 103. IR-Spektren einer mit Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) beschichteten PVA-Fasermatte.

Das bedeutet, dass die Trifluoracetylgruppe erwartungsgemäß während des CVD-Prozesses stabil ist und eine weitere Gruppe zur Anknüpfung eines potentiellen Katalysators zur Verfügung steht. Wie schon beschrieben bieten sich auch PEO und PVP als Matrixpolymere an, da eine quantitative Entfernung durch Waschen mit Wasser möglich ist. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass ebenfalls die Präkursormoleküle 4,12- und 4,13-Ditrifluor[2.2]paracyclophan zur Verfügung stehen, aus denen sich stabile PPX-Filme mit 100%iger Funktionalität erzeugen lassen. Im Vergleich zu Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen) ist ein besseres Anknüpfungsverhältnis des Katalysators zu erwarten. Inhomogenitätsprobleme (s. Kapitel 5.5) des Filmes werden vermieden. Die Teilfluorierung verspricht ebenfalls eine bessere Stabilität des Filmes bei drastischen Bedingungen (Katalyse) im Vergleich zu Poly(alkinyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen).

5.7.2.3 Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass das Konzept von reaktiven funktionalisierten PPX-Nanoröhren für Katalysereaktionen anwendbar ist. Hierbei gelang es erfolgreich, alkinfunktionalisierte PPX-

Röhren in einer Klick-Reaktion mit einem azidfunktionalisierten TEMPO-Katalysator umzusetzen. Diese katalysatorfunktionalisierten PPX-Röhren ermöglichen, anschließend in bis zu einundzwanzig Katalysezyklen einen quantitativen Umsatz der Modellreaktion zu erhalten.

Für den weiteren Verlauf des Projektes sind die Vermeidung des sehr hohen Massenverlustes bei der Katalyse durch Variation des funktionalisierten PPX oder Änderungen der Katalysebedingungen relevant. Eine Untersuchung der Fasermatten direkt nach der Katalysatoranknüpfung kann Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit der Fasern geben. Eine Beschichtung der Fasern in mehreren Lagen ist denkbar, um die Stabilität zu erhöhen. Wünschenswert wäre die Nutzung des technischen Labcoaters (Labcoater1, SCS), um größere Mengen an funktionalisierten PPX-Nanoröhren herzustellen. Die Nutzung von difunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen würde einer möglichen Inhomogenität bezogen auf die Dichte der funktionellen Gruppen des PPX-Filmes entgegenwirken.

Die Kombination dieses Konzeptes (Nutzung der Anknüpfungsmöglichkeiten von Katalysatoren) mit der bereits erfolgten Nutzung des Faserinnenraumes (aminofunktionalisierte Dendrimere) könnte die Anwendung der PPX-Hohlröhren in sequenzieller oder orthogonaler Katalyse ermöglichen. Die Ergebnisse mit PAMAM-G5 beladenen alkinfunktionalisierten PPX-Nanoröhren stehen zu diesem Zeitpunkt jedoch noch aus.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden neue mono- und disubstituierte [2.2]Paracyclophane synthetisiert und genutzt, um sie im CVD-Verfahren, dem sogenannten Gorham-Prozess zu polymerisieren. Ziel war es durch die Verwendung von funktionalisierten Präkursoren gewünschte Gruppen direkt bei der Polymerisation in das Polymer einzubauen, um ihre Eigenschaften auf das Polymer zu übertragen bzw. ihre Eigenschaften mit denen des Parylene N zu kombinieren. Hierbei sind Modifikationen besonders wünschenswert, die die Gesamteigenschaften der Polymere verändern. Ebenfalls von Interesse ist die damit einhergehende Veränderung der Oberfläche, besonders, wenn funktionelle Gruppen eingebracht werden. Eine umständliche und nur begrenzt durchführbare, nachträgliche Veränderungen am Polymer(film) ist somit nicht notwendig.

Vielfersprechende Ergebnisse lieferten besonders 4,12-Dialkyl[2.2]paracyclophane, ein disiloxanfunktionalisiertes [2.2]Paracyclophan und fluorhaltige Präkursoren. Sie ermöglichten die Herstellung von hydrophoben, transparenten und dehnfähigen Polymeren mit niedrigen Glaspunkten, die grundlegend die mechanischen Eigenschaften des Basispolymers PPX änderten. So gelang mit der Herstellung von Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) (maximale Bruchdehnung: 470%), Poly(nonafluorhexyl-*p*-xylylen) (maximale Bruchdehnung: 480%) und Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) (maximale Bruchdehnung: 380%) die Herstellung von hochdehnfähigen und teilweise flexiblen Poly(*p*-xylylen)en. Erste Versuche mit Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen zur Beschichtung eines Stentmodells zeigen, dass eine strukturgetreue Beschichtung möglich ist. Mechanische Beanspruchung durch Expansion des Films führen nicht zu einer Rissbildung im Film, die Restenose begünstigen würde.

Die Löslichkeit vieler substituierter Polymere, besonders derer mit längeren Seitenketten, ermöglichte im Fall von *n*-alkylsubstituierten PPX eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymere in Lösung, bei der eine „Kopf-Schwanz“- „Kopf-Kopf“- und „Schwanz-Schwanz“-Verknüpfung der linearen Polymere, vergleichbar mit durch Gilch-Reaktion hergestellten gefunden wird.^[15, 32]

Ebenso bietet die Löslichkeit verschiedener substituierter Poly(*p*-xylylen)e in gängigen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur die Möglichkeit GPC-Messungen durchzuführen. Dieses Messverfahren konnte somit erstmals für PPX, hergestellt aus [2.2]Paracyclophan-Derivaten und polymerisiert im CVD-Verfahren, genutzt werden, um mittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten zu bestimmen. Hierbei erhält man generell Polymere mit sehr hohen Molekulargewichten, was bereits in der Literatur vermutet und ebenfalls durch EPR-Messungen berechnet wurde.^[2, 25]

Hinweise auf den Einfluss der Pyrolysetemperatur auf das Molekulargewicht finden sich bei verschiedenen Beispielen. Besonders detailliert untersucht wurden diese bei Poly(penta-

methyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) und Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen). Bei diesen Polymeren ergibt sich ein optimaler Pyrolysebereich mit hohen Polymerausbeuten und hohen mittleren Molekulargewichten zwischen 500 und 550 °C. Zu niedrige und zu hohe Pyrolysetemperaturen führen hier zu reduzierten Ausbeuten sowie drastisch reduzierten mittleren Molekulargewichten.

Weitere erste Ansatzpunkte der Einstellung von mechanischen Eigenschaften von PPX lieferten die Herstellung von Poly(*p*-xylylen)-Copolymeren aus verschiedenen Präkursoren und die Nutzung von vinylischen Gruppen zur thermischen Nachvernetzung. Hierbei stellte die Homogenität der Filme das größte Problem dar. Die Filme zeigten eine Lagenstruktur, bei der beide Komponenten in getrennten Bereichen vorlagen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass das Konzept prinzipiell umsetzbar ist, da eine Unlöslichkeit des Films und die Intensitätsverringerng der C=C-Bande im Infrarotspektrum nach der thermischen Behandlung gezeigt werden konnte. Eine Vernetzung während der Polymerisation konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Veränderung der Oberflächenstruktur der PPX wurde durch die Löslichkeit von Poly(pentamethyldisiloxanylethyl-*p*-xylylen) möglich. Der Einsatz dieses Polymers im Elektrospleinprozess mit Zusatz von *N*-Benzyl-*N,N,N*-tributylammoniumbromid führte mit einem Kontaktwinkel von 135° bis in den Bereich der superhydrophoben Oberflächen. Ähnliche Beispiele finden sich bisher nur für strukturierte PPX-Filme, die nach der Abscheidung zusätzlich chemisch behandelt wurden.^[51]

Eine weitere Möglichkeit die Oberflächeneigenschaften von PPX-Filmen zu bestimmen, bietet der Einsatz von [2.2]Paracyclophanen mit hydrophilen Gruppen wie 4-Amino[2.2]paracyclophan, 4-Aminomethyl[2.2]paracyclophan, 4,13-Dihydroxy[2.2]paracyclophan, 4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan oder verschiedenen 4-Carboxy[2.2]paracyclophan-Derivaten. Sie versprechen eine Ausrüstung der Polymeroberfläche mit reaktiven Gruppen, was eine nachträgliche Ausstattung mit beispielsweise Katalysatormolekülen ermöglichen sollte.

Diese Art der Funktionalisierung wurde in einem Kooperationsprojekt mit dem Arbeitskreis Studer der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster umgesetzt. Es gelang PPX-Röhren mit Hilfe der Klick-Reaktion gezielt mit Katalysatormolekülen auszustatten und diese in einer Modellreaktion (Oxidation von Benzylalkohol in mehreren Reaktionszyklen (>20) bei quantitativer Umsetzung und Wiederverwendung des Katalysatormaterials zu nutzen. Weitere Ausweitungen dieses Konzepts versprechen die Nutzung der Röhren in der sequenziellen Katalyse.

Die Darstellung von 4,12- und 4,13-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan) als Präkursormoleküle und deren Umsetzung zum funktionalisierten PPX mit einer hohen Dichte an funktionellen Gruppen bietet eine weitere Plattform zur Katalysatoranknüpfung. Die maximale Bruchdehnung von 240% dieser Filme liegt ebenfalls im Bereich des technischen Parylene C (200%).

Für die Nutzung von monofunktionalisierten [2.2]Paracyclophanen wurde in Experimenten mit statischen Targets gezeigt, dass die Homogenität des PPX-Filmes speziell kontrolliert werden muss, die Darstellung von Gradientencopolymeren aber sehr einfach realisierbar ist.

Die vorgestellten Arbeitsgebiete im Bereich der Poly(*p*-xylylen)e bieten gute Anknüpfungspunkte für weitere wissenschaftliche Arbeiten. Um mechanische Eigenschaften des Poly(*p*-xylylen)s maßgeschneidert einzustellen, kann das Konzept der Copolymerisation erweitert werden und sowohl mit weiteren [2.2]Paracyclophan-Derivaten (Erhaltung des PPX-Grundgerüsts und Modifizierung der Eigenschaften durch verschiedene Seitenketten) als auch mit verschiedenen vinylischen Monomeren durchgeführt werden (direkter Einbau verschiedener anderer Monomereinheiten in das Polymergrundgerüst). Hierbei wird die Hauptaufgabe darin bestehen, die Homogenität der Filme zu gewährleisten. Vielversprechend sind Versuche, die eine Funktionalisierung des PPX Filmes während der Pyrolyse ermöglichen. In diesem Verfahren werden vinylische Monomere auf Oberflächen aufgebracht. Anschließend werden diese Oberflächen beschichtet, und an den Stellen mit vinylischem Monomer wird dieses, initiiert durch Xylol-Diradikale, in die wachsende Kette eingebaut.^[65, 66]

Diskutiert wurden bereits alkoxy-substituierte PPX. Diese bieten ebenso einen vielversprechenden Ansatz für dehnfähige PPX. Allerdings wird die Stabilität der Präkursormoleküle, vergleichbar zu denen der länger-kettigen Alkyl-PPX, eingeschätzt.

Zur Nutzung der guten Dehnungseigenschaften der bereits hergestellten PPX bieten sich weitere Untersuchungen an, um diese Eigenschaft bei der Beschichtung von Dichtungsringen, Tastaturen oder Stents zu testen. Erste Versuche mit Stentmodellen, die mit Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) beschichtet wurden, zeigen, dass eine strukturgetreue Beschichtung möglich ist. Mechanische Belastung durch Expansion des Stents führt zu keiner erkennbaren Rissbildung im Material. Für den industriell gewünschten halogenfreien Ersatz des Poly(chlor-*p*-xylylen)s (Parylene C) bietet sich Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) ebenfalls an, da der Präkursor in großem Maßstab und mit vergleichbar geringem Aufwand (einstufige Synthese aus 4,12-Dichlor[2.2]paracyclophan) hergestellt werden konnte.

Die bereits bekannte Darstellung von amino- und aminomethylfunktionalisiertem PPX könnte die Herstellung von antibakteriellen Oberflächen ermöglichen. Denkbar wäre hierbei eine anschließende Quaternisierung der Aminofunktion zur bioaktiven Ausrüstung. In einem ersten Versuch gelang wegen Instabilität des Präkursors (4-*N,N*-Dimethylaminomethyl[2.2]paracyclophan) im Pyrolyseprozess die Darstellung des *N,N*-dimethylaminomethylfunktionalisierten PPX als Vorläufer jedoch nicht.

Ein Gebiet, das diese Doktorarbeit nur streift, das aber sehr zukunftssträchtig scheint, ist die Herstellung von Hybridmaterialien. Die Funktionalisierung von PPX-Oberflächen könnte bei einer gemeinsamen Nutzung des CVD-Prozesses zur Herstellung von anorganischen und orga-

nischen Materialien dazu genutzt werden, Verknüpfungspunkte zwischen diesen beiden Materialien zu ermöglichen bzw. zu verbessern.^[110] Auch die Funktionalisierung mit verschiedenen Biomolekülen wurde im Kapitel 4.5.3 erläutert.

7 Experimenteller Teil

7.1 Charakterisierungsmethoden

7.1.1 Thermogravimetrische Analyse, gekoppelt mit Massen- und Infrarotspektrometer

Die thermogravimetrische Analyse, gekoppelt mit IR und MS, wurde in der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) im Bereich Flammschutz von Polymeren (Arbeitsgruppe Bernhard Schartel) von E. Gallo und P. Klack durchgeführt. Das verwendete TGA-Instrument war ein TGA 209 F1 der Firma Netzsch, gekoppelt mit einer Infraroteinheit Tensor 27 von Bruker (Messbereich: $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) und einem Massenspektrometer QMS 403C Aëolos (Messbereich: $0\text{--}140\text{ M/z}$) der Firma Netzsch, in die die Verbrennungsgase eingeleitet wurden. Es wurde eine Probenmenge von 10 mg verwendet. Diese wurde unter synthetischer Luft oder Stickstoff mit einem Fluss von 30 ml/min im Temperaturbereich zwischen 25 bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min vermessen. Anschließend wurden bei 200 °C (20 min), 480 °C (48 min) und 800 °C (80 min) unter Stickstoffatmosphäre und bei 200 °C (20 min), 466 °C (46 min), 548 °C (54 min) und 800 °C (80 min) mit synthetischer Luft sowohl IR- als auch MS-Messungen des Verbrennungsgases durchgeführt.

7.1.2 Thermogravimetrische Analyse

Der thermogravimetrische Abbau wurde mit einem 851 TG Modul von Mettler untersucht. Die Messungen wurden bei einem Stickstoff- oder synthetischen Luft-Strom von 50 ml/min vermessen. 10 bis 15 mg der Probe wurde in einem Aluminiumoxidgegel (70 µl) von 25 auf 800 °C mit einer Rate von 10 °C/min erhitzt. Die Auswertung der Messkurven erfolgte mit dem Programm STARe SW 9.20 der Firma Mettler Toledo.

7.1.3 Differentialkalorimetrie

Die Differenzkalorimetrischen Messungen wurden mit einem DSC 821 Modul, kalibriert mit Indium-, Zink- und *n*-Octan-Standards, durchgeführt. 5 bis 15 mg der Polymerproben wurden in einem Aluminiumtiegel (40 µl) bei einem Stickstofffluss von 80 ml/min zyklisch mit Aufheiz- und Abkühlraten von 5, 10 oder 20 °C/min in einem Temperaturbereich, bei der sich die Probe nicht zersetzt, durchgeführt (vorher durch TGA festgelegt). Schmelzpunkte, Rekristallisationspunkte und Glasübergangstemperaturen wurden mit Hilfe der Software STARe SW 9.20 der Firma Mettler Toledo ausgewertet und immer von der 2. Aufheizkurve bestimmt (Ausnahme: Bestimmung von Schmelzpunkten der Präkursormoleküle. Hierbei wurde die 1. Aufheizkurve zur Auswertung herangezogen).

7.1.3 NMR

Die NMR-Messungen wurden in der zentralen NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an den Geräten Avance 300 A und B der Firma Bruker automatisiert oder durch die Mitarbeiter dieser Serviceabteilung am Gerät DRX 400 oder DRX 500 der Firma Bruker durchgeführt. Es wurde bei Raumtemperatur mit CDCl_3 (^1H -NMR: 7.26 ppm, ^{13}C -NMR: 77.0 ppm) als Lösungsmittel gemessen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms TOPSPIN 3.0.b.7 der Firma Bruker.

7.1.4 IR

IR-Spektren wurden an einem FT-IR Spektrometer Typ Excalibur Series, ausgestattet mit einer Pike Miracle ATR-Einheit mit Diamantfenster, durchgeführt. Dafür wurde die Probe vermessen und das Signal des ATR-Kristalls vom gemessenen Spektrum subtrahiert.

7.1.5 GC

Für gaschromatographische Untersuchungen wurde das Gerät GC-17A der Firma Shimadzu ausgestattet mit einer 30 m FS-SE-54-CB-0.25 Kapillarsäule, einem Flammenionisationsdetektor (FID) und Stickstoff als Trägergas, verwendet. Das Temperaturprogramm wurde von 100 bis 280 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Die Detektor- und Injektortemperaturen waren 300 °C.

7.1.6 GC-MS

GC/MS Messungen wurden an einem QP5050 A Instrument von Shimadzu mit einer 30 m FS-SE-54-CB-0.25 Säule, Elektronenionisation und mit Helium als Trägergas durchgeführt. Das Programm wurde von 100 bis 280 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min gefahren und weitere 20 min bei 280 °C belassen. Die Injektionstemperatur war 300 °C und die des Interfaces betrug 230 °C.

7.1.7 GPC

Zur Analyse des mittleren Molekulargewichts, der Molekulargewichtsverteilung und der Polydispersität der Polymerproben wurde sowohl THF- als auch Chloroform-GPC genutzt. Für jede Messung wurden 5 bis 10 mg des PPX (meist direkt nach dem Pyrolyseprozess) in 10 ml des Lösungsmittels gelöst und Toluol als interner Standard verwendet. Für die Messungen in Chloroform wurde eine Flussrate von 0.5 ml/min gewählt und eine Knauer Smartline 1000 Pumpe, drei PSS SDV Säulen (Porengröße: 1.000, 100.000, 1.000.000 Å) und ein Knauer Brechungsindex-Detektor RI2300 verwendet. Die Kalibration erfolgte gegen PMMA von PSS. Die Messungen und Auswertungen wurden von Christian Heel und Stefan Bokern durchgeführt.

Die THF-GPC war mit zwei SDV Trennsäulen ($10\text{ }\mu\text{m}$, $60 \cdot 0.8\text{ mm}^2$) von PSS, einem Triple-Detektor TDAmox 300 der Firma Viscotek und einem UV Detektor der Firma Knauer (RI oder universelle Kalibration wurde genutzt) ausgestattet und wurde bei einem Fluss von 0.8 ml/min betrieben. Die Kalibrationskurve wurde mit Polystyrolstandards der Firma PSS aufgenommen. Die Messung und Auswertung mit der Software OmniSEC 4.2 wurde von Norman Grabe durchgeführt.

7.1.8 Profilometer

Zur Bestimmung der Schichtdicke von Filmen wurde das Instrument Dektak 3 ST Surface Profiler von Veeco genutzt. Die Proben wurden auf Glasobjektträgern abgeschieden mit einem Skalpell eingeritzt und an fünf verschiedenen Positionen die Stufenhöhe zwischen Glas und Film mit dem Profilometer bestimmt.

7.1.9 mechanische Messungen

Für die mechanischen Messungen wurde ein Zwick Roell BT-FR0.5TN.D14, ausgestattet mit einem KAF-TC Kraftaufnahmesensor, verwendet. Die Proben wurden mit einer manuellen Stanze von Rayran mit einer Knochenform ISO 5272-1BB hergestellt. Die Messungen wurden, falls nicht anders vermerkt, mit einem Startabstand von 20 mm und einer Geschwindigkeit von 50 mm/min und einem Preload von 0.1 MPa durchgeführt.

7.1.10 UV/Vis

Für die UV/Vis-Messungen wurde das Gerät Lambda 35 von Perkin Elmer genutzt und die zu vermessenden Filme in eine Halterung für Filme eingespannt. Als Referenzwert wurde eine Leermessung durchgeführt.

7.1.11 SEM

Die SEM-Aufnahmen entstanden an einem 7500F SEM der Firma Jeol. Aufnahmen des beschichteten Stentmodells wurden am Rasterelektronenmikroskop des Typs CamScan angefertigt.

7.1.12 Elektrospinnen

Für das Elektrospinnen wurden zwei Instrumente, die im AK Wendorff entwickelt wurden, genutzt. Das einfachere bestand aus einer Spritzenhalterung wobei die Kanüle als Elektrode genutzt wurde und das Faservlies auf der Gegenelektrode abgeschieden wurde. Der zweite Aufbau bestand aus zwei Spritzen und einer Rolle als Kollektor. Die Herstellung von PVA- und teil-

weise von PEO-Faservliesen wurde von Elisabeth Giebel durchgeführt. PVP- sowie teilweise PEO-Fasermatten wurden selbst angefertigt.

7.1.13 WAXS

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Panalytical X'Pert Pro PW3040/60 von Philipps, ausgestattet mit Cu-K α als Sekundärelektronenmonochromator in einem Bereich 2 θ von 10 bis 90°, durchgeführt.

7.1.14 Kontaktwinkelmessungen

Für die Kontaktwinkelmessungen wurde ein Messsystem G10 von Krüss, ausgestattet mit einer CCD Videokamera, genutzt. Zur Mittelwertbildung wurden 10 bis 20 Messwerte unterschiedlicher Regionen der Oberfläche der Filmprobe oder des Faservlieses genutzt. Bei Polymeren, die nicht ohne Verunreinigung erhalten werden konnten, wurden die Kontaktwinkel von Filmen aus Lösung bestimmt. Alle anderen Filme wurden für Kontaktwinkelmessungen verwendet wie erhalten.

7.1.15 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im zentralen Labor für Routineanalytik der Philipps-Universität Marburg von den Mitarbeitern dieser Serviceabteilung an dem Gerät CHN Vario der Firma Elementar durchgeführt. Die Bestimmung von Silizium erfolgte durch alkalischen Aufschluss und Lachgasanalyse. Alle gemessenen Werte werden in Gewichtsprozenten angegeben.

7.1.16 optische Mikroskopie

Die optischen Mikroskopaufnahmen zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie der PPX-Filme und Faserdurchmesser elektroversponnener Fasern wurden an einem digitalen Mikroskop Typ VHX-100 der Firma Keyence aufgenommen.

7.2 Verwendete Chemikalien

Brombutan, 98%	VWR, eingesetzt wie erhalten
Bromheptan, 99%	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Bromhexan, 99%	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Bromethan, 98%	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Bromoctan, 99%	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Brompentan, 99%	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten

Brompropan, 99%	Sigma Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Calciumhydrid, 92%	ABCR, eingesetzt wie erhalten
Chloroform	VWR, destilliert vor Verwendung
Chloroform-d (CDCl_3), 99.8%D, stab. Ag, TMS	Carl Roth, verwendet wie erhalten
Isopropanol	BASF, destilliert vor Benutzung
Karstedt-Katalysator (Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex in Xylol)	Sigma Aldrich (2%Pt) in Xylol und Heraeus, eingesetzt wie erhalten
Magnesiumspäne, $\geq 99.9\%$	Carl Roth, eingesetzt wie erhalten
Methanol	BASF, destilliert vor Benutzung
Methyliodid, +98%	Alfa Aesar, eingesetzt wie erhalten
1,3-Bis(diphenylphosphino)propannickel(II)-chlorid, (Nickel(II)(dppp) Cl_2)	Sigma Aldrich und VWR, eingesetzt wie erhalten
Phosphorpentoxid, 98.5%	Sigma Aldrich, verwendet wie erhalten
Propylencarbonat	
THF	BASF, destilliert vor Benutzung
trans-Di- μ -acetatobis[2-(di-o-tolylphosphino)-benzyl]dipalladium(II), 94%	Alfa Aesar, verwendet wie erhalten
Vakuumschliffett, schwer	Wacker (Drawin), verwendet wie erhalten

getrocknete Lösungsmittel:

Cyclohexan	getrocknet über CaH_2 , destilliert und unter Argonschutzatmosphäre aufbewahrt
Cyclohexen	getrocknet über CaH_2 , destilliert und unter Argonschutzatmosphäre aufbewahrt
Diethylether	getrocknet über Phosphorpentoxid, destilliert und unter Argonschutzatmosphäre aufbewahrt
Dimethylformamid	getrocknet über CaH_2
THF	getrocknet über Phosphorpentoxid, destilliert und unter Argonschutzatmosphäre aufbewahrt
Toluol	getrocknet über CaH_2 , destilliert und unter Argonschutzatmosphäre aufbewahrt

7.3 Verwendete Pyrolyseapparatur

Zur Durchführung der CVD-Beschichtungen wurde eine selbst konstruierte Apparatur verwendet. Diese bestand aus einem 115 cm langen Heizofen (Pyrolus AT) mit drei röhrenförmigen Heizzonen mit je ca. 38 cm Länge und 5.5 cm Durchmesser (bzw. 4 cm Durchmesser im Übergangsbereich der Heizzonen). Für jede Heizzone konnte unabhängig eine Temperatur zwischen 30 bis 1000 °C eingestellt werden. Zur Erzeugung des Unterdrucks wurde eine Edwards S Two Stage Ölpumpe verwendet, die Drücke zwischen 2.0 bis $3.0 \cdot 10^{-3}$ mbar lieferte. Zwischen Abscheidungskammer und Pumpe befanden sich drei Kühlfallen, um zu verhindern, dass pyrolytische Abbauprodukte oder andere Verunreinigungen in die Pumpe gelangten. Diese waren mit Vakuumschlauch verbunden. Die Messung des (Basis-)Drucks in der Apparatur wurde auch während der CVD-Beschichtung mit einem Edwards Pirani 1001 Messgerät, ausgestattet mit einer Pirani Gauge PRL10 (DE0021-58-00), bestimmt.

Die Beschichtungen wurden in einer Glasapparatur durchgeführt, deren Verdampfungskammer und Pyrolysezone sowie Transportzone sich im Ofen befanden und einer Abscheidungskammer außerhalb des Ofens, die mit einem Kryostat K40 von Haake, ausgestattet mit einem Controller DC 50, gekühlt wurde.

Alle Glasbauteile wurden mit NS 29 Normschliffen miteinander verbunden. Verdampfungskammer (Länge: 10 cm, Durchmesser: 5.5 cm) und Abscheidungskammer Variante 1 (Länge: 15 cm, Durchmesser: 4.5 cm (incl. Schliffe) bestanden aus Borosilikatglas 3.3, während für das Pyrolyserohr (Durchmesser: 2.5 cm, Länge: 89 cm) Quarzglas verwendet wurde. Für die Abscheidungskammer wurden zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Die erste Kammer war mit einem Kühlmantel ausgestattet. Hierbei wurden hauptsächlich Polymerfilme gewonnen, die sich horizontal der Flussrichtung des reaktiven Gases auf der Glaswand bildeten. Sollten Abscheidungen auf weiteren Substraten untersucht werden, wurden zusätzlich z.B. Metallplättchen in die Abscheidungskammer gelegt.

Bei der zweiten Kammer (Variante 2) wurde nicht der Glasmantel, sondern das Target, ein Messingblock (12.2 cm x 4.1 cm) gekühlt. Dadurch wurde der Polymerfilm senkrecht zur Flussrichtung des Reaktivgasstroms abgeschieden und zusätzlich die Abscheidungsmenge auf dem Target durch niedrigere Temperaturen erhöht. Zur Abscheidung wurde der mit Aluminiumfolie umwickelte Messingblock verwendet.

7.4 Allgemeine Durchführung der Pyrolyseexperimente

Die Verdampfungskammer wurde mit 0.15 bis maximal 5.00 g Präkursor ([2.2]Paracyclophanderivat) bestückt. Alle Schliffe von Verdampfungskammer, Pyrolyserohr und Abscheidungskammer wurden mit Hilfe von Vakuumschliff fett dicht verbunden, die Apparatur in den Ofen gelegt und an die Ölpumpe angeschlossen. Nachdem ein Druck von ca. $9.5 \cdot 10^{-3}$ mbar

erreicht war, wurde der Ofen angeschaltet und zunächst die Transportzone (immer 300 °C) und die Pyrolysezone (420 bis 680 °C) aufgeheizt. Ebenso wurde mit der Kühlung des Mantels bzw. des Targets begonnen. Hierbei wurden Temperaturen zwischen -5 bis 0 °C gewählt. Nach etwa 45 min bei Drücken kleiner als $3.0 \cdot 10^{-3}$ mbar und konstanten Temperaturen in Transport- und Pyrolysezone wurde begonnen, die Verdampfungskammer aufzuheizen. Hierbei wurde die Abscheidungszone genau beobachtet, und sobald sich ein dünner Film (regenbogenfarbene Abscheidungen) bildete und der Basisdruck der Apparatur leicht stieg ($0.1 \cdot 10^{-3}$ bis $0.2 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurde die Temperatur nicht weiter gesteigert. War der Start-Basisdruck der Apparatur nach einigen Stunden wieder erreicht, wurde der Beschichtungsvorgang beendet oder ggf. die Verdampfungstemperatur erneut erhöht, um zu überprüfen, dass der Präkursor vollständig verdampft war.

Nach Beendigung der Beschichtung wurde die Apparatur unter Vakuum abgekühlt und erst nach dem Abkühlen mit Luftsauerstoff geflutet.

7.5 Polymersynthese

7.5.1 Disiloxanmodifiziertes Poly(*p*-xylylen)

1. Versuchsreihe mit 4,13-Di(pentamethylsilpentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan

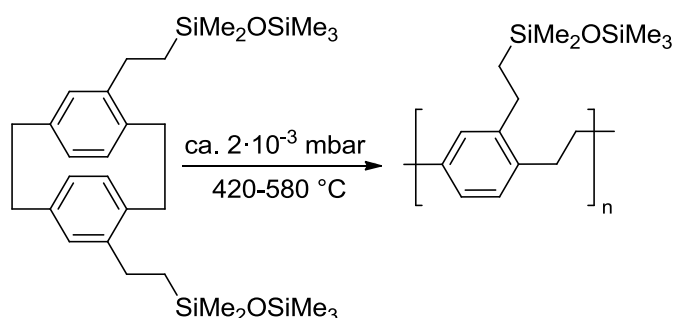


Abbildung 104. Herstellung von siloxanmodifiziertem PPX mit 4,13-Di(pentamethylsilpentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan

Reinigung der Filme: 0.50 g Polymer in 30 ml Chloroform, gelöst und in 500 ml Methanol ausgefällt; Trocknung des Polymers für 48 Stunden bei 60 °C und 15 mbar.

Tabelle 22. Pyrolysetemperaturen und Optik des siloxanmodifizierten Polymers.

Name	$T_p/^\circ\text{C}$	Polymer nach Abscheidung	Polymer nach Umfällen
AB160909_P_23	660	gelbes trübes viskoses Öl	nur trübe Lösung, keine Filtration möglich
AB170909_P_24	620	gelbes trübes viskoses Öl	sehr geringe Mengen an gelbgefärbten gelartigem Niederschlag
AB210909_P_26	580	farbloses viskoses Öl und gummiartiger Feststoff	geringe Anteile an gummiartigem Niederschlag
AB220909_P_27	540	trüber weißer flexibler Film	weißes faserartiges Material
AB240909_P_29	500	trüber weißer flexibler Film	weißes faserartiges Material

Tabelle 23. Ausbeute vor Umfällen und GPC-Ergebnisse des Polymers.

Name	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$	M_n/Da	M_w/Da	PD	Ausbeute/%
AB160909_P_23	660	145-150	900	1 100	1.3	38.0
AB170909_P_24	620	145	81 000	149 000	1.8	66.0
AB210909_P_26	580 ⁺	145	262 000	778 000	2.6	72.0
AB220909_P_27	540 ⁺	145	538 000	1.228 000	2.3	94.0
AB240909_P_29	500 ⁺	145	524 000	1.278 000	2.4	98.0

Tabelle 24. Auswertung der GPC-Ergebnisse des gesamten Elugrams.

Name	Peak1		Peak2		Peak3	
	M _w /Da	PD	M _w /Da	PD	M _w /Da	PD
AB160909_P_23	1 100	1.3	863	1.26	320	1.06
AB170909_P_24	149 000	1.8	713	1.09	318	1.07
AB210909_P_26	778 000	2.6	757	1.07	339	1.06
AB220909_P_27	1 228 000	2.3	786	1.09	358	1.05
AB240909_P_29	1 278 000	2.4	765	1.06	333	1.04

a) 500 °C (AB_P_29)

IR (cm⁻¹): ν = 2978 (w), 2951 (m), 2889 (w), 2850 (w), 1582 (w), 1539 (w), 1493 (w), 1416 (w), 1396 (w), 1250 (s), 1169 (w), 1038 (bs), 833 (s), 802 (s), 779 (s), 752 (s), 683 (m), 606 (w).

TGA: einstufiger Abbau, T_{5%}: 440 °C; T_{max}: 482 °C; Restasche: 5%.

DSC: T_g: -7 °C.

¹H-NMR:

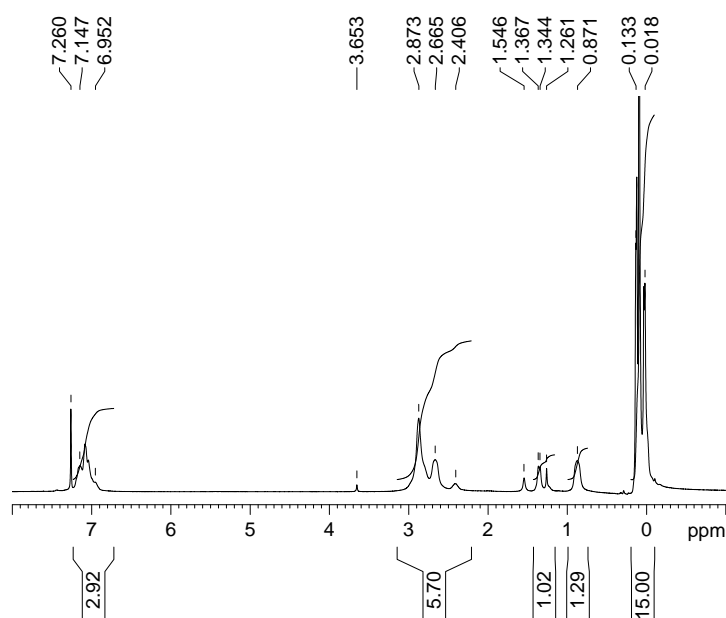


Abbildung 105. ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von disiloxanmodifiziertem PPX in Chloroform bei Raumtemperatur, Pyrolysetemperatur: 500 °C.

^{13}C -NMR:

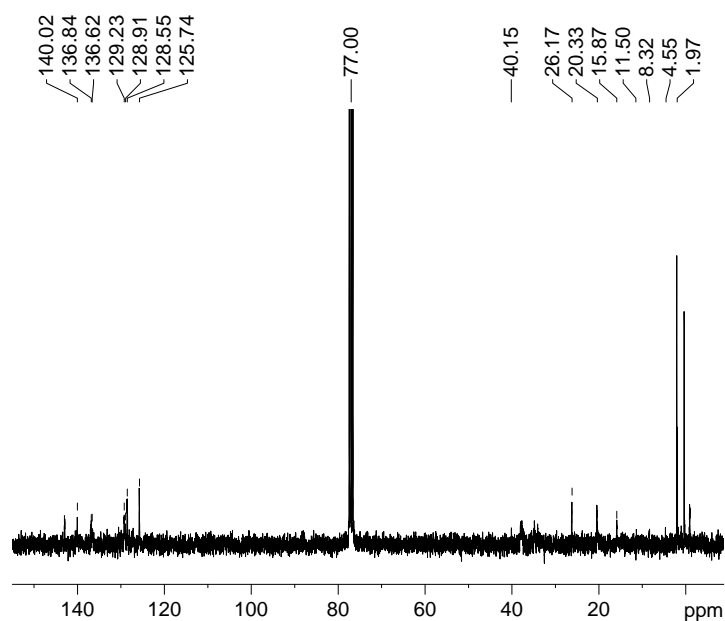


Abbildung 106. ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von disiloxanmodifiziertem PPX in Chloroform bei Raumtemperatur, Pyrolysetemperatur: 500 °C.

b) 540 °C (AB_P_27)

^1H -NMR:

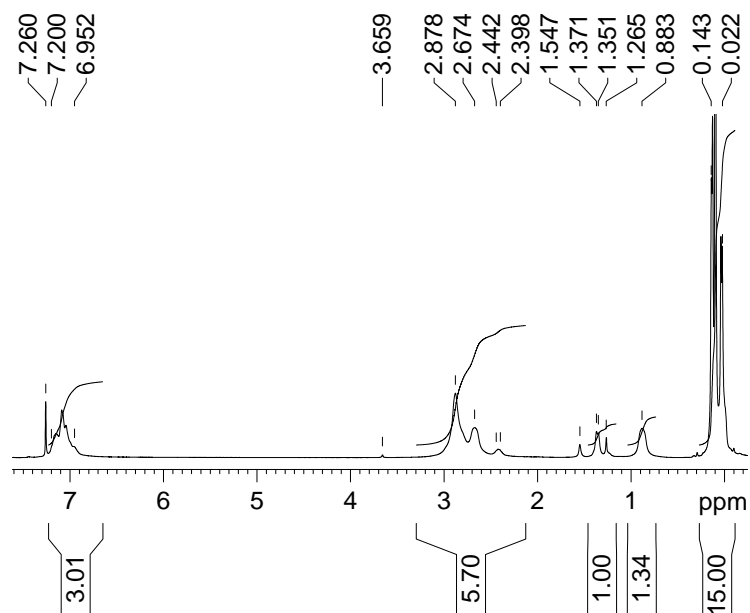


Abbildung 107. ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von disiloxanmodifiziertem PPX in Chloroform bei Raumtemperatur, Pyrolysetemperatur: 540 °C.

^{13}C -NMR:

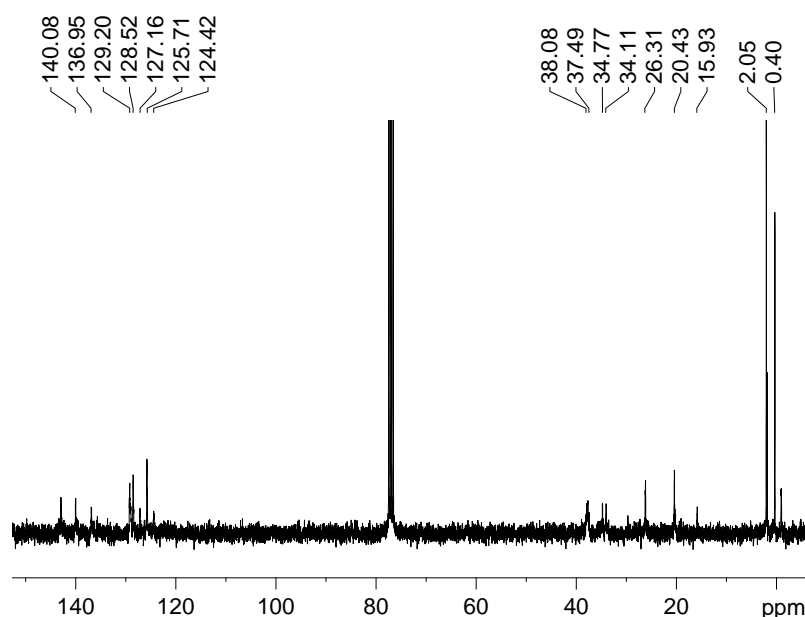


Abbildung 108. ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) von disiloxanmodifiziertem PPX in Chloroform bei Raumtemperatur, Pyrolysetemperatur: 540 °C.

IR (cm^{-1}): ν = 2974 (w), 2951 (m), 2870 (w), 2850 (w), 1585 (w), 1547 (w), 1496 (w), 1439 (w), 1404 (w), 1250 (s), 1169 (w), 1042 (bs), 833 (s), 799 (s), 779 (s), 683 (m).

DSC: T_g : -9 °C, T_m : 59 °C (Lösungsmittel oder andere Verunreinigung).

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 437 °C; T_{max} : 482 °C; Restasche: 5%.

c) 580 °C (AB_P_26)

IR (cm^{-1}): ν = 2951 (m), 2866 (w), 2843 (w), 1735 (w), 1666 (w), 1582 (w), 1535 (w), 1492 (w), 1415 (w), 1400 (w), 1250 (s), 1161 (w), 1038 (bs), 833 (s), 790 (s), 779 (s), 752 (s), 683 (m), 606 (w).

DSC: T_g : -5 °C.

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 384 °C; T_{max} : 482 °C; Restasche: 7%.

d) 620 °C (AB_P_24)

IR (cm⁻¹): ν = 2951 (m), 2900 (w), 2831 (w), 1643 (w), 1462 (w), 1415 (w), 1393 (w), 1254 (s), 1138 (w), 1030 (bs), 814 (s), 795 (s), 752 (s), 683 (m).

TGA: zweistufiger Abbau, $T_{5\%}$: 352 °C; T_{\max} : 448 °C; Restasche: 8%.

DSC: T_g : -11 °C.

e) 660 °C (AB_P_23)

IR (cm⁻¹): ν = 2951 (m), 1740 (w), 1697 (w), 1666 (w), 1578 (w), 1462 (w), 1416 (w), 1389 (w), 1323 (w), 1254 (w), 1080 (bs), 1011 (s), 826 (s), 791 (s), 752 (s), 683 (m).

TGA: zweistufiger Abbau, $T_{5\%}$: 316 °C; T_{\max} : 476 °C; Restasche: 21%.

DSC: keine Signale im Bereich von -50 bis 180 °C bei einer Heizrate von 20 °C/min.

2. Versuchsreihe mit 4,12-Di(pentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan

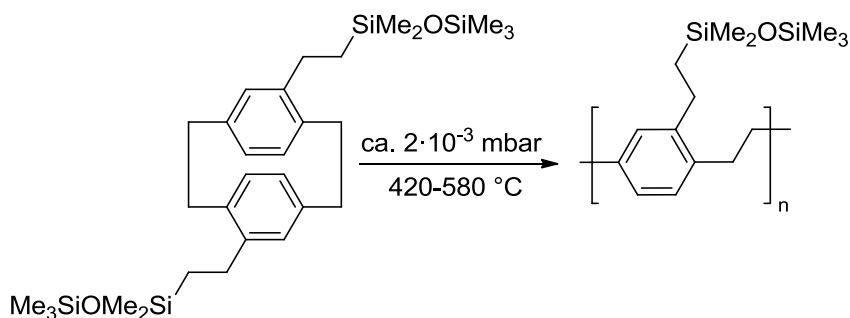


Abbildung 109. Herstellung von disiloxanmodifiziertem PPX mit Hilfe der CVD-Beschichtung.

Pyrolysebedingungen: 0.50 g Präkursoreinwaage, Verdampfungstemperatur: 135 °C, Pyrolysetemperatur: 420 bis 580 °C, Transportzone: 300 °C, Abscheidungskammer: 0 °C, Basisdruck: 1.8-2.2 · 10⁻³ mbar.

Reinigung der Filme: Der abgeschiedene Film wurde in 30 ml Chloroform gelöst und in 500 ml Methanol ausgefällt. Nach Alterung (ca. 1 Stunde) wurde der Niederschlag abfiltriert und bei 60 °C und 15 mbar für 48 Stunden getrocknet. Die GPC-Messungen wurden direkt nach der Pyrolyse durchgeführt. Für alle anderen Messungen wurde das aufgereinigte Polymer verwen-

det. Zur Bestimmung des Glaspunktes wurde der Mittelwert aus der 2. und 4. Aufheizkurve gebildet.

a) 420 °C (AB_P_93)

Optik: gummiartig bis viskos nach Abscheidung, nach Fällung weißer faseriger Feststoff.

Ausbeute: nach Pyrolyse 94%, nach Umfällen in Methanol: 3%.

IR (cm⁻¹): ν = 2978 (w), 2951 (m), 2866 (w), 2828 (w), 1578 (w), 1535 (w), 1489 (w), 1415 (w), 1396 (w), 1250 (s), 1145 (w), 1034 (bs), 810 (s), 790 (s), 779 (s), 752 (s), 682 (m), 606 (w).

TGA: einstufiger Abbau; $T_{2\%} = 434$ °C , $T_{5\%} = 447$ °C, $T_{10\%} = 457$ °C; $T_{\max} = 480$ °C; Restaschegehalt: 9%.

b) 440 °C (AB_P_92)

Optik: gummiartig und leicht trüb nach Abscheidung, nach Fällung weißer, faseriger Feststoff.

Ausbeute: nach Pyrolyse 100%, nach Umfällen in Methanol: 19%.

IR (cm⁻¹): ν = 2974 (w), 2951 (m), 2866 (w), 2828 (w), 1578 (w), 1538 (w), 1535 (w), 1489 (w), 1415 (w), 1396 (w), 1250 (s), 1145 (w), 1034 (bs), 810 (s), 790 (s), 752 (s), 682 (m), 606 (m).

TGA: einstufiger Abbau; $T_{2\%} = 427$ °C , $T_{5\%} = 444$ °C, $T_{10\%} = 456$ °C; $T_{\max} = 482$ °C; Restaschegehalt: 5%.

DSC: $T_g = -9.2$ °C.

GPC (CH₃Cl): M_n : 393 000 Da, M_w : 602 000 Da, M_p : 698 000 Da, PD: 1.53.

c) 460 °C (AB_P_91)

Optik: gummiartig und trüb nach Abscheidung, nach Fällung weißer, faseriger Feststoff.

Ausbeute: nach Pyrolyse 98%, nach Umfällen in Methanol: 35%.

IR (cm⁻¹): ν = 2978 (w), 2851 (m), 2866 (w), 2843 (w), 1578 (w), 1531 (w), 1493 (w), 1416 (w), 1389 (w), 1249 (s), 1165 (w), 1042 (bs), 833 (s), 799 (s), 779 (s), 752 (s), 863 (m), 602 (w).

TGA: einstufiger Abbau; $T_{2\%} = 423\text{ °C}$, $T_{5\%} = 443\text{ °C}$, $T_{10\%} = 456\text{ °C}$; $T_{\text{max}} = 482\text{ °C}$; Restaschegehalt: 4%.

DSC: $T_g = -10.3\text{ °C}$.

GPC (CH₃Cl): 453 000 Da, M_w : 696 000 Da, M_p : 734 000 Da, PD: 1.54.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.19-7.12 (m, 3H), 2.88-2.42 (m, 5.6H), 1.37 (bs, 1.6H), 0.87 (bs, 1.4H), 0.12-0.04 (m, 15H).

d) 480 °C (AB_P_90)

Optik: Dehnfähiger teilweise transparenter und teilweise opaker Film, nach Fällung weißer faseriger Feststoff.

Ausbeute: nach Pyrolyse 100%, nach Umfällen in Methanol: 55%.

IR (cm⁻¹): ν = 2951 (m), 2870 (w), 2843 (w), 1581 (w), 1531 (m), 1493 (w), 1423 (w), 1404 (w), 1250 (s), 1138 (w), 1038 (bs), 833 (s), 799 (s), 779 (s), 748 (s), 683 (m), 602 (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.16-6.96 (m, 3H), 2.88-2.42 (m, 5.65H), 1.37 (bs, 1H), 0.89 (bs, 1.45H), -0.10 (m, 15H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.1, 139.9, 137.0, 136.6, 129.2, 128.5, 127.1, 125.8, 124.5, 38.0, 37.5, 35.5, 34.9, 34.15, 26.3, 20.4, 16.1, 2.0, 0.4, -0.7.

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75 (s), 7.56(s), 6.42 (s).

TGA: einstufiger Abbau; $T_{2\%} = 425\text{ °C}$, $T_{5\%} = 444\text{ °C}$, $T_{10\%} = 456\text{ °C}$; $T_{\max} = 482\text{ °C}$; Restaschegehalt: 5%; TGA mit synth. Luft: zweistufiger Abbau; $T_{2\%} = 357\text{ °C}$, $T_{5\%} = 395\text{ °C}$, $T_{10\%} = 431\text{ °C}$; $T_{\max1} = 469\text{ °C}$, $T_{\max2} = 565\text{ °C}$.

DSC: $T_g = -10.2\text{ °C}$.

GPC (CH₃Cl): 801 000 Da, M_w : 1 243 000 Da, M_p : 1 292 000 Da, PD: 1.29.

Elementaranalyse: ber. 64.68% C, 9.41% H, 0% N, 19.93% Si; gef. 64.04% C, 9.18% H, 0.13% N, 19.27% Si (bzw. Routine Analytik: 63.87 C, 9.17% H).

e) 500 °C (AB_P_94)

Optik: trüber flexibler Film, nach Fällung weißer faseriger Niederschlag.

Ausbeute: nach Pyrolyse 100%, nach Umfällen in Methanol: 69%.

IR (cm⁻¹): $\nu = 2974\text{ (w)}$, 2951 (m) , 2866 (w) , 2835 (w) , 1581 (w) , 1535 (w) , 1493 (w) , 1424 (w) , 1400 (w) , 1250 (s) , 1167 (w) , 1042 (bs) , 833 (s) , 799 (s) , 779 (s) , 683 (m) , 602 (w) .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta\text{ (ppm)} = 7.55\text{--}6.62\text{ (m, 3H, H}_{\text{arom.}})$, $3.60\text{--}2.27\text{ (m, 4H, Gerüstato- me)}$, $1.47\text{--}0.55\text{ (Seitenkette)}$, $0.29\text{--}(-0.17)\text{ (m, 15H, SiMe}_3)$.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta\text{ (ppm)} = 143.3$, 142.9 , 140.1 , $136.89\text{ (alle C}_{\text{quart.}})$, 129.2 , 129.0 , 128.6 , 127.2 , 125.8 , $124.4\text{ (alle C}_{\text{arom.}}\text{-H)}$, 38.0 , 37.8 , 35.6 , 34.9 , 34.1 , $(\text{alle CH}_2\text{-Gerüstato- me)}$, 26.2 , 20.5 , $15.9\text{ (Seitenkette)}$, 2.1 , 1.9 , 0.3 , $-0.9\text{ (alle SiMe}_3)$.

²⁹Si-NMR (99 MHz, CDCl₃): $\delta\text{ (ppm)} = 7.73\text{ (s)}$, 7.55 (s) , 6.85 (s) .

TGA: einstufiger Abbau; $T_{2\%} = 425\text{ °C}$, $T_{5\%} = 442\text{ °C}$, $T_{10\%} = 455\text{ °C}$; $T_{\max} = 482\text{ °C}$; Restaschegehalt: 5%; TGA mit synth. Luft: zweistufiger Abbau; $T_{2\%} = 354\text{ °C}$, $T_{5\%} = 409\text{ °C}$, $T_{10\%} = 445\text{ °C}$; $T_{\max1} = 474\text{ °C}$, $T_{\max2} = 566\text{ °C}$.

DSC: $T_g = -10.4\text{ °C}$.

GPC (CH₃Cl): $M_n = 622\,000\text{ Da}$, $M_w = 1\,314\,000\text{ Da}$, $M_p = 1\,176\,000\text{ Da}$, $PD = 2.11$.

Elementaranalyse: ber. 64.68% C, 9.41% H, gef. 63.29 C, 9.41% H.

f) 520 °C (AB_P_89)

Optik: dehnfähiger teilweise transparenter und teilweise opaker Film, nach Fällung weißer faseriger Feststoff.

Ausbeute: nach Pyrolyse 100%, nach Umfällen in Methanol: 65%

IR (cm⁻¹): $\nu = 2978\text{ (w)}$, 2951 (m) , 2858 8w , 2855 (w) , 1578 (w) , 1551 (w) , 1497 (w) , 1416 (w) , 1404 (w) , 1250 (s) , 1168 (w) , 1042 (bs) , 833 (s) , 799 (s) , 779 (s) , 752 (s) , 683 (m) , 606 (w) .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta\text{ (ppm)} = 7.15\text{-}7.09\text{ (m, 3H)}$, $2.88\text{-}2.43\text{ (m, 5.65H)}$, 1.37 (bs, 0.93H) , 0.89 (1.45H) , 0.10 (15H) .

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta\text{ (ppm)} = 143.4$, 142.8 , 139.9 , 138.0 , 136.6 , 129.3 , 128.6 , 125.8 , 38.0 , 37.6 , 34.8 , 34.1 , 26.2 , 20.4 , 15.9 , 2.1 , 0.4 , -1.0 .

TGA: einstufiger Abbau; $T_{2\%} = 417\text{ °C}$, $T_{5\%} = 439\text{ °C}$, $T_{10\%} = 454\text{ °C}$; $T_{\text{max}} = 483\text{ °C}$; Restaschegehalt: 4%.

DSC: $T_g = -8.9\text{ °C}$

GPC (CH₃Cl): $M_n = 508\,000\text{ Da}$, $M_w = 715\,000\text{ Da}$, $M_p = 716\,000\text{ Da}$, $PD = 1.41$.

Elementaranalyse: ber. 64.68% C, 9.41% H, 19.93% Si, 0% N; gef. 64.02% C, 9.15% H, 19.93% Si, 0.12% N.

g) 540 °C (AB_P_95)

Optik: leicht trüber und gelber flexibler Film, nach Fällung weißer faseriger Feststoff.

Ausbeute: nach Pyrolyse 96%, nach Umfällen in Methanol: 61%

IR (cm⁻¹): ν = 2974 (w), 2951 (m), 2897 (w), 2847 (w), 1578 (w), 1539 (w), 1497 (w), 1416 (w), 1393 (w), 1249 (s), 1165 (w), 1042 (bs), 833 (s), 799 (s), 779 (s), 752 (s), 683 (m), 602 (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.17-6.96 (m, 3H), 2.88-2.43 (m, 6.64H), 1.57-1.27 (m, 2H), 0.99-0.89 (m, 2 H), 0.14-0.04 (m, 15H).

TGA: einstufiger Abbau; T_{2%} = 421 °C, T_{5%} = 442 °C, T_{10%} = 455 °C; T_{max} = 482 °C; Restaschegehalt: 5%.

DSC: T_g = -9.4 °C

GPC (CH₃Cl): M_n = 389 000 Da, M_w = 704 000 Da, M_p = 740 000 Da, PD = 1.81.

Elementaranalyse: ber. 64.68% C, 9.41% H; gef. 66.10% C, 9.42% H.

h) 560 °C (AB_P_96)

Optik: leicht trüber und gelber flexibler Film, nach Fällung weißer faseriger Feststoff.

Ausbeute: nach Pyrolyse 90%, nach Umfällen in Methanol: 37%

IR (cm⁻¹): ν = 2978 (w), 2951 (m), 2859 8w), 2855 (w), 1582 (w), 1535 (w), 1497 (w), 1423 (w), 1400 (w), 1250 (s), 1169 (w), 1042 (bs), 833 (s), 802 (s), 779 (s), 752 (s), 683 (m), 602 (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.17-6.96 (m, 3.5H), 2.88-2.42 (m, 6.6 H), 1.57-1.27 (2 H), 0.99-0.89 (m, 2H), 0.14-0.04 (m, 15 H).

²⁹Si-NMR: (99 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75 (s), 7.71 (s), 7.54 (s), 6.84 (s), 6.79 (s).

TGA: einstufiger Abbau; T_{2%} = 418 °C, T_{5%} = 443 °C, T_{10%} = 453 °C; T_{max} = 481 °C; Restaschegehalt: 5%.

DSC: T_g = -9.7 °C

GPC (CH₃Cl): M_n = 385 000 Da, M_w = 555 000 Da, M_p = 578 000 Da, PD = 1.44.

i) 580 °C (AB_P_97)

Optik: transparenter flexibler Film und ölige Abscheidungen, nach Fällung nur Trübung des Fällungsbades.

Ausbeute: nach Pyrolyse 80%, nach Umfällen in Methanol: 0%, nicht filtrierbarer Niederschlag.

GPC: $M_n = 233\,000\text{ Da}$, $M_w = 711\,000\text{ Da}$, $M_p = 440\,000\text{ Da}$, $PD = 3.04$.

Weitere hergestellte Proben aus dem 4,12-Isomer:

Probenname: AB011009_P_33

Optik: opaker stabiler Film, nach Umfällen weißes, faseriges Material.

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap}}: 150\text{ °C}$, $T_p: 500\text{ °C}$, $T_{\text{dep}}: 0\text{ °C}$.

Einwaage: 5.00 g

Ausbeute: nach Abscheidung 4.65 g (93%), Ausbeute nach Umfällen: 4.33 g (87%).

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}: 443\text{ °C}$, $T_{\text{max}}: 485\text{ °C}$, Restasche: 4%.

DSC: $T_g: -12\text{ °C}$.

Elementaranalyse: ber. 64.68% C, 9.41% H; gef. 63.94% C, 9.15% H.

GPC (CHCl₃): Polymer: $M_n: 2\,600\,000\text{ Da}$, $M_w: 3\,610\,000\text{ Da}$, $PD: 1.4$, niedermolekularer Anteil: $M_n: 650\text{ Da}$, $M_w: 700\text{ Da}$, $PD: 1.1$ (Kalibration: Polystyrol).

GPC (THF): $M_n: 2\,300\,000\text{ Da}$, $M_w: 3\,390\,000\text{ Da}$, $PD: 1.5$; niedermolekularer Anteil: $M_n: 660\text{ Da}$, $M_w: 730\text{ Da}$, $PD: 1.1$ (konventionelle Kalibration).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.16-7.03 (m, 3H), 2.89-2.42 (m, 5.7H), 1.38-1.35 (m, 1 H), 0.95-0.82 (m, 1.4H) 0.15-0.03 (m, 15H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.4, 142.9, 140.0, 139.6, 136.8, 129.3, 129.0, 128.5, 127.3, 125.8, 124.4, 38.0, 34.9, 34.1, 26.2, 20.5, 15.9, 2.0, 0.3, -0.9.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.202 GPa ($\pm 17\%$), F_{max} : 32 MPa ($\pm 14\%$), maximale Bruchdehnung: 469% ($\pm 8\%$), mittlere Probendicke: 177 μm ($\pm 7\%$), Probenanzahl: 10

Probenname: AB071009_P_35

Optik: opaker stabiler Film und geringe Mengen an Öl, nach Umfällen weißes, faseriges Material.

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 145 °C, T_{p} : 530 °C, T_{dep} : 0°C.

Einwaage: 5.00 g

Ausbeute: nach Abscheidung 4.55 g (91%), Ausbeute nach Umfällen: 2.90 g (58%).

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 442 °C, T_{max} : 485°C, Restasche: 5%.

DSC: T_{g} : -10 °C, kein T_{m} im Bereich zwischen -25 und 280 °C bei 10 °C/min, ADSC nicht auswertbar.

Elementaranalyse: ber. 64.68% C, 9.41% H; gef. 64.32% C, 9.25% H.

Probenname: AB081009_P_36

Optik: opaker stabiler Film, nach Umfällen weißes, faseriges Material.

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 150 °C, T_{p} : 540 °C, T_{dep} : 0°C.

Einwaage: 5.00 g

Ausbeute: nach Abscheidung 4.35 g (87%), Ausbeute nach Umfällen: 3.04 g (61%).

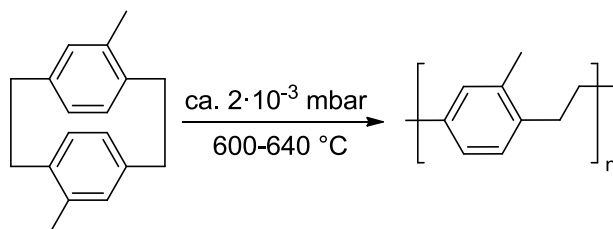
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.16-7.00 (m, 3H), 2.89-2.41 (m, 5.8H), 1.37-1.35 (m, 1 H), 0.91-0.87 (m, 1.4H) 0.15-0.02 (m, 15H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.4, 143.0, 140.1, 136.8, 137.0, 129.3, 128.5, 127.1, 125.9, 124.5, 38.0, 35.3, 34.8, 34.2, 26.2, 20.4, 15.8, 2.1, 0.4, -1.0.

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 408 °C, T_{max} : 468°C, Restasche: 12%.

DSC: T_g : -10 °C.

Elementaranalyse: ber. 64.68% C, 9.41% H; gef. 63.58% C, 9.39% H.

7.5.2 Poly(alkyl-*p*-xylylen)e7.5.2.1 Poly(methyl-*p*-xylylen)**Abbildung 110.** Polymerisation von 4,12-Dimethyl[2.2]paracyclophan.

Je CVD-Versuch wurden 0.50 g 4,12-Dimethyl[2.2]paracyclophan verwendet.

Tabelle 25. Herstellung von Poly(methyl-*p*-xylylen) bei einer Abscheidungstemperatur von 0 °C.

Experiment	T _p /°C	Optik	Rückstand in Ver-	T _{vap} /°C
			dampfungskammer	
1 (AB_P_112)	600	transparenter Film in gesamter Kammer	0,16 g Präkursor + Polymer	80
2 (AB_P_113)	600	transparenter Film in gesamter Kammer	80 mg	95
3 (AB_P_114)	620	transparenter Film in gesamter Kammer	100 mg	90
4 (AB_P_115)	620	transparenter Film in gesamter Kammer	40 mg	90
5 (AB_P_116)	620	transparenter Film in gesamter Kammer, T _{dep} : -17.5°C	18 mg	90
6 (AB_P_117)	640	transparenter Film in gesamter Kammer	11 mg	90

TGA unter Luft (AB_P_112): T_{5%}: 423 °C, T_{max}: 484 °C, maximale Massenzunahme: 214 °C, zweistufiger Abbau.

IR (cm⁻¹, AB_P_112): ν = 3005 (m, =CH_{val.}), 2999 (m), 2924 (m), 2858 (m, arom. CH_{val.}), 1502 (m, Ringdeformation, Aromat), 1540 (m), 1376 (w, -CH_{3def.}), 1153 (w), 878 (m, =CH_{def.}), 821 (s, =CH_{def.}), 595 (s). IR-Spektren der anderen Proben zeigen vergleichbare Banden und werden nicht gesondert aufgeführt.

mechanische Messungen (AB_P_116): E-Modul: 2.53 (±3%) GPa; Bruchdehnung: 232% (±12%), Probendicke: 20 µm (±0%), F_{max}: 66 MPa (±20%), Probenanzahl: 14.

mechanische Messungen (AB_P_112): E-Modul: 2.68 GPa ($\pm 15\%$); Bruchdehnung: 232% ($\pm 12\%$), Probendicke: 10 μm ($\pm 0\%$), F_{max} : 56 MPa ($\pm 17\%$), Probenanzahl: 10.

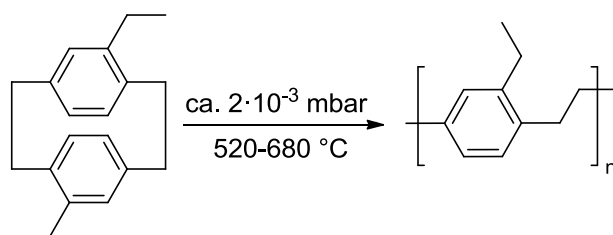
Tabelle 26. Elementaranalyse, thermogravimetrischer Abbau und differentialkalorimetrische Analyse von Poly(methyl-*p*-xylylen).

Experiment	Elementaranalyse			TGA		DSC	
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	C/%	H/%	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
1 (AB_P_112)	600	91.25	8.57	458	490	50	246
2 (AB_P_113)	600	-	-	467	491	58	246
3 (AB_P_114)	620	90.87	8.54	465	493	48	246
4 (AB_P_115)	620	90.19	8.52	467	494	51	248
5 (AB_P_116)	620	90.19	8.52	469	491	50	234
6 (AB_P_117)	640	91.06	8.56	469	491	48	236
7 (AB_P_121)	520	91.28	8.60	471	495	46	220 ^a

^a 2. Schmelzpunkt bei 212 $^{\circ}\text{C}$

Löslichkeitsversuche (Probe: AB_P_112): Die Filme wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Erhitzen unter Rückfluss untersucht. In Aceton, Chloroform, Cyclohexan, Dichlormethan, Diethylether, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Ethanol, MTBE, Hexan, Hexafluor-2-propanol, Methanol, Tetrahydrofuran und Wasser ist die Untersuchte Probe unlöslich.

^{13}C -Festkörper-NMR (MAS, AB_P_116): δ (ppm) = 141.0, 138.8, 135.6, 130.2, 127.0, 38.0, 20.6. (s. Abbildung 75)

7.5.2.2 Poly(ethyl-*p*-xylylen)**Abbildung 111.** Polymerisation von 4,12-Diethyl[2.2]paracyclophan.

Je CVD-Versuch wurden 0.50 g 4,12-Diethyl[2.2]paracyclophan verwendet.

Tabelle 27. Optische Eigenschaften der verschiedenen Proben von Poly(ethyl-*p*-xylylen), abgeschieden bei 0 °C.

Experiment	Pyrolysetemperatur/°C	Optik
1 (AB_P_87)	600 ($T_{\text{vap}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$)	transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer
2 (AB_P_88)	620 ($T_{\text{vap}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$)	meist transparenter Film, leichte Trübungen zu Beginn der Kammer
3 (AB_P_98)	580 ($T_{\text{vap}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$)	transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer
4 (AB_P_99)	560 ($T_{\text{vap}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{dep}} = \text{RT}$)	teilweise trüber Film, viel Polymer polymerisiert nach Abscheidungskammer
5 (AB_P_100)	560 ($T_{\text{vap}} = 120\text{ }^\circ\text{C}$)	transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer
6 (AB_P_101)	540 ($T_{\text{vap}} = 115\text{ }^\circ\text{C}$)	meist transparenter Film, leichte Trübungen zu Beginn der Kammer
7 (AB_P_102)	520 ($T_{\text{vap}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$)	meist transparenter Film, leichte Trübungen zu Beginn der Kammer
8 (AB_P_103)	620 ($T_{\text{vap}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$) leicht gelbe Abscheidungen im Pyrolyserohr	transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer
9 (AB_P_104)	640 °C ($T_{\text{vap}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$)	transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer
10 (AB_P_105)	660 °C ($T_{\text{vap}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$)	transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer

Experiment	Pyrolysetemperatur/°C	Optik
11 (AB_P_106)	680 °C ($T_{\text{vap}} = 110$ °C)	transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer, teilweise gelbe Ablagerungen im Pyrolyserohr

Abbildung 112. Elementaranalyse, thermogravimetrischer Abbau und differentialkalorimetrische Analyse von Poly(ethyl-*p*-xylylen).

Experiment	Elementaranalyse		T_g /°C	T_m /°C ^a	$T_{5\%}$ /°C
	C/% (Theorie: 90.85%)	H/% (Theorie: 9.15%)			
1 (AB_P_87)	89.91	9.12	18	-	463
2 (AB_P_88)	n. b.	n. b.	12	-	445
3 (AB_P_98)	90.40	9.16	18	-	466
4 (AB_P_99)	n. b.	n. b.	19	133 ^a	461
5 (AB_P_100)	90.40	9.15	16	-	466
6 (AB_P_101)	90.41	9.22	16	126	463
7 (AB_P_102)	90.07	9.15	15	124	460
8 (AB_P_103)	90.65	9.16	16	-	465
9 (AB_P_104)	90.71	9.18	19	-	463
10 (AB_P_105)	90.23	9.15	18	130	460
11 (AB_P_106)	89.69	9.05	18	-	429

^a Schmelzpunkte auf Grund niedermolekularer Verunreinigungen, ^b Rekristallisation bei 67 °C, Verunreinigung mit niedermolekularen Verbindungen, - im Bereich zwischen -50 bis 300 °C bei einer Heizrate von 20 °C/min wurde kein Schmelzpunkt gefunden.

Tabelle 28. Löslichkeitstest von Poly(ethyl-*p*-xylylen) durchgeführt mit Probe AB_P_87.

Lösungsmittel	Raumtemperatur	Rückfluss
Aceton	-	-
Chlorbenzol	teilweise löslich, Filmstruktur zerstört	Filmfragmente bleiben erhalten
Chloroform	teilweise löslich, Filmstruktur zerstört	Filmfragmente bleiben erhalten
Cyclohexan	Quellung	Filmstruktur wird zerstört
Dichlormethan	teilweise löslich, Filmstruktur zerstört	Filmfragmente bleiben erhalten
Tetrahydrofuran	teilweise löslich, Filmstruktur zerstört	Filmfragmente bleiben erhalten
Toluol	schwache Quellung, Filmstruktur bleibt erhalten	Filmfragmente bleiben erhalten, gelartig nach Abkühlen
Xylol (Isomerengemisch)	schwache Quellung, Filmstruktur bleibt erhalten	Filmfragmente bleiben erhalten, unter Rückfluss gelartig, nach abkühlen Trübung
1,2-Dichlorobenzol	sofortige Quellung beobachtet	viskose Lösung, Filmfragmente bleiben erhalten
1-Chloronaphtalin	sofortige Quellung beobachtet	viskose Lösung

Unlöslich in: Wasser, Methanol, Hexafluor-2-propanol, Hexan, MTBE, Dimethylsulfoxid, Ethanol, Diethylether, Dimethylformamid und Aceton.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.20-7.14 (m, 1H), 7.09-7.03 (m, 2H), 2.93-2.84 (m, 4H), 2.72-2.64 (m, 2H), 1.54 (H₂O), 1.27-1.21 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.0, 140.0, 137.1, 129.2, 128.6, 126.1, 125.9, 25.6, 15.6.

¹³C-Festkörper-NMR (MAS, AB_P_87): δ (ppm) = 141.3, 137.9, 136.6, 129.8, 128.0, 37.8, 36.2, 35.4, 23.9.

IR (cm⁻¹): ν = 3012 (s, C_{arom}-H_{def.}), 2966 (m), 2931 (m) and 2870 (s, C-H_{val.}), 1500 (s, aromatischer Ring), 1458 (m, CH_{2 def.}), 887 (m, =CH_{def.}), 821 (s). IR-Spektren aller hergestellten Polymerproben zeigen vergleichbare Banden und sind nicht gesondert aufgeführt.

UV/VIS-Untersuchungen wurden von den Proben AB_P_100, AB_P_101 und AB_P_107 durchgeführt. Hierbei wurde zwischen 350 bis 800 nm nur eine sehr geringe Absorption festgestellt, in der Region zwischen 200-300 nm erkennt man eine deutliche Absorption ($\pi \rightarrow \pi^*$). (s. Abbildung 58)

Tabelle 29. Mechanische Daten von Poly(ethyl-*p*-xylylen).

Probe	E-Modul/GPa	max. Bruch- dehnung/%	F_{\max} /MPa	mittlere bendicke/ μm	Pro- Anzahl
AB_P_100	0.97 ($\pm 8\%$)	219 ($\pm 18\%$)	71 ($\pm 16\%$)	26 ($\pm 16\%$)	9
AB_P_103	1.08 ($\pm 7\%$)	236 ($\pm 13\%$)	65 ($\pm 19\%$)	25 ($\pm 16\%$)	12

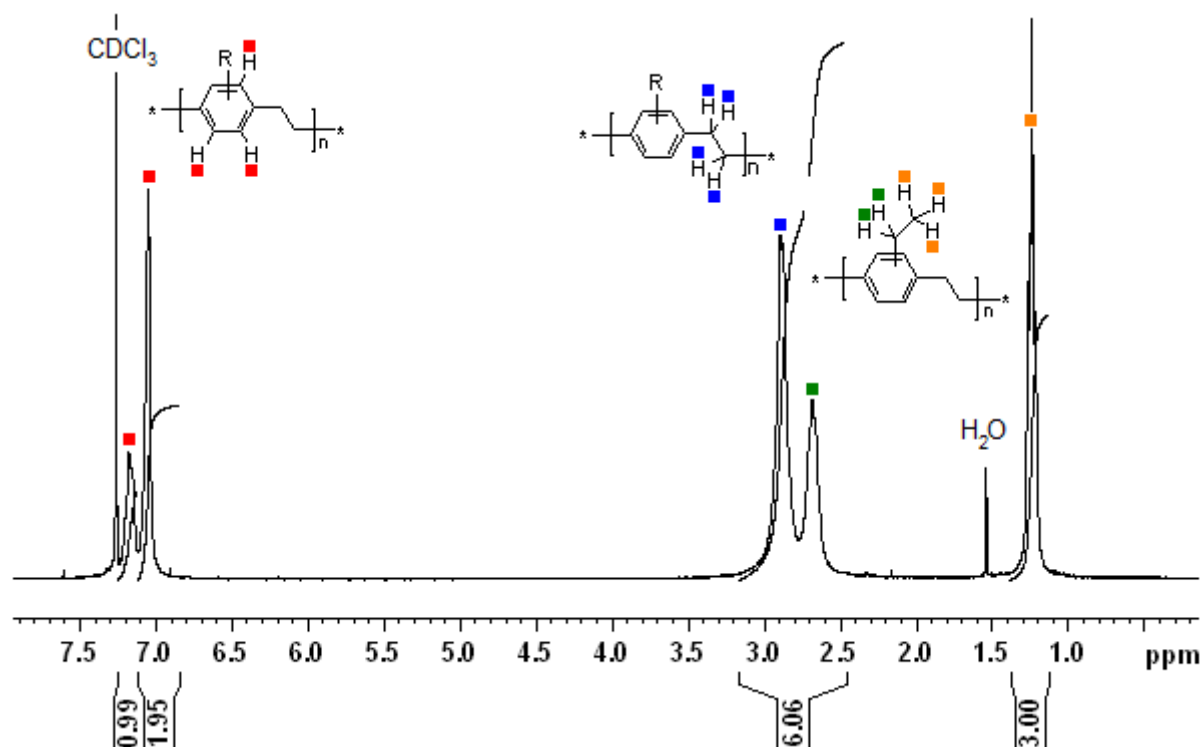


Abbildung 113. ^1H -NMR Spektrum von Poly(ethyl-*p*-xylylen), Probe: AB_P_87 ohne Aufreinigung.

WAXS (AB_P_105): s. Abbildung 57.

7.5.2.3 Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen)

Versuchsreihe Pyrolysetemperatur: 480 bis 660 °C

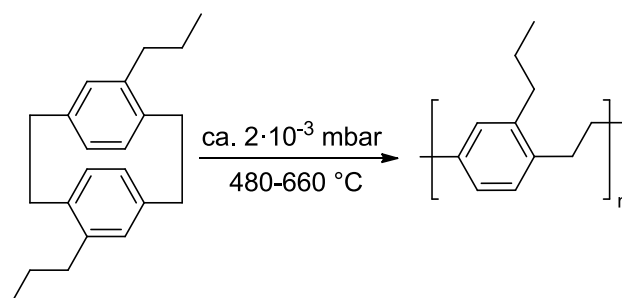
**Abbildung 114.** Polymerisation von 4,12-Di(*n*-propyl-*p*-xylylen).

Tabelle 30. Ausbeute, Pyrolysetemperatur und Ausbeute für Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) hergestellt bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen mit Verdampfungstemperaturen zwischen 120 und 125 °C und einer Abscheidungstemperatur von 0 °C.

Experiment	$T_p/^\circ\text{C}$	optische Eigenschaften	Ausbeute nach CVD/%	Ausbeute nach Umfällen/%
AB231109_P_39	480	sehr opaker Film mit teilweise trüben Abscheidungen	98	42
AB241109_P_40	500	trüber Film	100	68
AB251109_P_41	520	geringer Anteil trüber Abscheidungen am Eingang transparenter Film in gesamter Kammer	100	88
AB261109_P_42	540	geringer Anteil trüber Abscheidungen am Eingang transparenter Film in gesamter Kammer	96	90
AB261109_P_43	560	geringer Anteil trüber Abscheidungen am Eingang transparenter Film in gesamter Kammer	100	90
AB271109_P_44	580	geringer Anteil trüber Abscheidungen am Eingang transparenter Film in gesamter Kammer	98	72
AB301109_P_46	600	ölige Abscheidungen zu Beginn der Kammer, dann trübe Zone, anschließend Tröpfchen und transparenter Film	68	26

Experiment	T _p /°C	optische Eigenschaften	Ausbeute nach CVD/%	Ausbeute nach Umfällen/%
AB011209_P_47	620	ölige Abscheidungen zu Beginn der Kammer, dann trübe Zone, anschließend Tröpfchen und Film, teilweise Ablösen des Films	84	34
AB021209_P_48	640	ölige Abscheidungen klar transparent bis gelb, merkliche Gelb- bis Schwarzfärbung der Pyrolysezone	70	24
AB031209_P_49	660	ausschließlich leicht gelbe ölige Abscheidungen	74	12

Löslichkeit: löslich in THF, Chloroform, Dichlormethan und Toluol; Quellung in Aceton; unlöslich in Ethanol, Methanol, Diethylether und Hexan.

Tabelle 31. TGA-, DSC-, GPC-Daten und Ergebnisse der Elementaranalyse für Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen hergestellt bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen.

Experiment	T _g /°C	T _{5%} /°C	T _{max} /°C	C/% (Theorie: 90.35%)	H/% (Theorie: 9.65%)	M _n /Da ^a	M _w /Da ^a	M _p /Da ^a	PD ^a
AB231109_P_39	3.2	462	482	86.77	9.36	-	-	-	-
AB241109_P_40	3.1	459	485	86.93	9.33	400 000	642 000	771 000	1.6
AB251109_P_41	3.4	461	484	87.01	9.34	285 000	506 000	552 000	1.8
AB261109_P_42	3.7	462	483	86.61	9.23	238 000	433 000	448 000	1.9
AB261109_P_43	4.0	461	484	87.06	9.29	171 000	305 000	319 000	1.8
AB271109_P_44	4.2	458	484	86.84	9.23	77 000	240 000	210 000	3.1
AB301109_P_46	4.5	452	481	85.78	9.07	23 000	81 000	59 000	3.5
AB011209_P_47	8.2	429	480	87.45	9.20	13 000	55 000	31 000	4.3
AB021209_P_48	9.6	451	480	85.88	9.07	18 000	67 000	49 000	3.7
AB031209_P_49	16.	422	475	84.39	8.97	39 000	132 000	76 000	3.3

3

^a universelle Kalibration, Lösungsmittel: THF, interner Standard: Toluol.

Probenname: AB_P_231109_P_39 (480 °C)

IR (cm⁻¹): ν = 2955 (m), 2930 (m), 2866 (w), 1693 (m), 1497 (w), 1455 (w), 1088 (w), 1022 (w), 819 (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.20-7.04 (m, 3H), 2.88-2.63 (m, 6H), 1.63 (bs, 2H), 1.26 (t-BuOH), 1.01 (bs, 3H), 0.08 (Schliffett), 0.01 (TMS).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.8, 139.7, 137.5, 137.4, 137.2, 129.4, 129.4, 129.2, 129.1, 129.1, 126.0, 129.9, 125.8, 37.8, 37.5, 34.9, 34.6, 34.3, 29.7 (Schliffett), 24.5, 24.4, 14.3.

Probenname: AB241109_P_40 (500 °C)

IR (cm⁻¹): ν = s. AB231109_P_39.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.20-7.02 (m, 3H), 2.89-2.63 (m, 6H), 1.65 (bs, 2H), 1.01 (bs, 3H), 0.08 (TMS).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.9, 139.4, 137.5, 137.4, 137.3, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 126.0, 126.0, 129.8, 37.8, 37.5, 34.9, 34.6, 34.4, 29.7, 24.6, 24.5, 14.3.

Probenname: AB251109_P_41 (520 °C)

IR (cm⁻¹): ν = s. AB231109_P_39.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.19-7.04 (m, 3H), 2.88-2.63 (m, 6H), 1.63 (bs, 2H), 1.01 (bs, 3H), 0.08 (Schliffett), 0.01 (TMS).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.9, 139.8, 139.6, 137.4, 137.2, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 125.9, 37.8, 37.5, 35.0, 34.6, 34.3, 24.5, 24.5, 14.4.

Probenname: AB261109_P_42 (540 °C)

IR (cm⁻¹): ν = s. AB231109_P_39.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.19-7.04 (m, 3H), 2.88-2.62 (m, 6H), 1.62 (bs, 2H), 1.01 (bs, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.9, 139.7, 139.6, 137.5, 137.3, 137.2, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.8, 37.5, 34.9, 34.6, 34.4, 24.6, 24.5, 14.3.

Probenname: AB261109_P_43 (560 °C)

IR (cm^{-1}): ν = s. AB231109_P_39.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23-7.05 (m, 3H), 2.91-2.65 (m, 6H), 1.66 (bs, 2H), 1.04 (bs, 3H), 0.11 (Schliffett), 0.04 (TMS).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.9, 139.7, 137.5, 137.3, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.8, 37.5, 34.9, 34.6, 34.4, 24.5, 24.4, 14.3.

Probenname: AB271109_P_44 (580 °C)

IR (cm^{-1}): ν = s. AB231109_P_39.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23-7.03 (m, 3H), 2.89-2.64 (m, 6H), 1.64 (bs, 2H), 1.03 (bs, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.9, 139.7, 137.5, 137.3, 129.5, 129.4, 129.1, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.8, 37.5, 34.9, 34.6, 34.3, 24.6, 24.4, 14.4.

Probenname: AB301109_P_46 (600 °C)

IR (cm^{-1}): ν = s. AB031209_P_49.

Probenname: AB011209_P_47 (620 °C)

¹H-NMR:

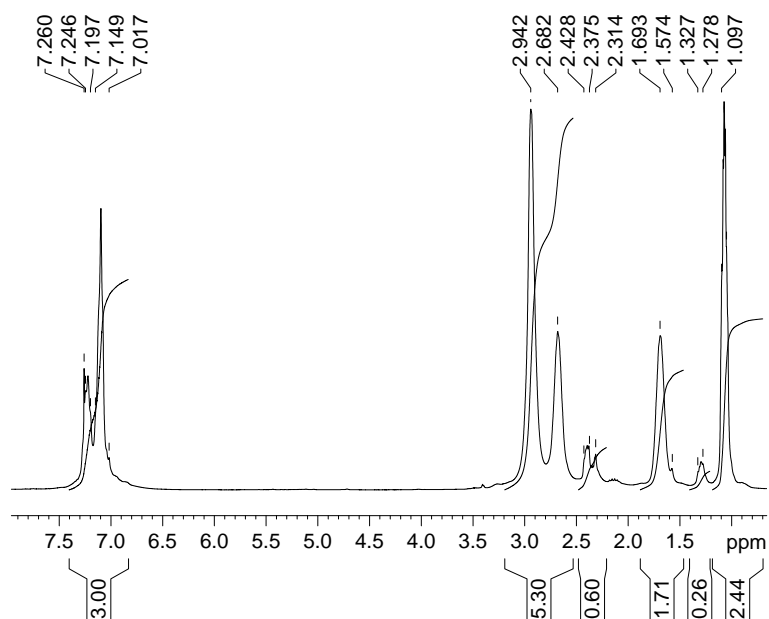


Abbildung 115. ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) hergestellt bei 620 °C.

¹³C-NMR:

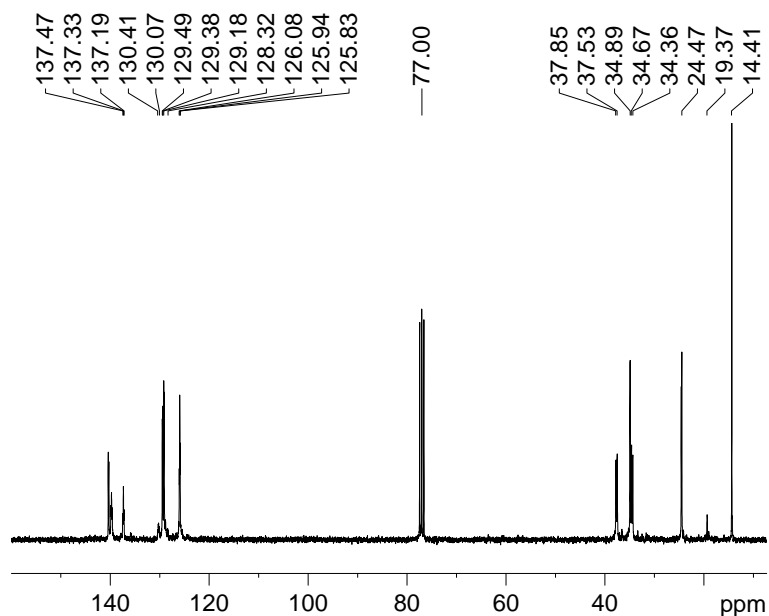


Abbildung 116. ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃) von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) hergestellt bei 620 °C.

IR (cm⁻¹): ν = s. AB031209_P_49

Probenname: AB031209_P_49 (660 °C)

¹H-NMR:

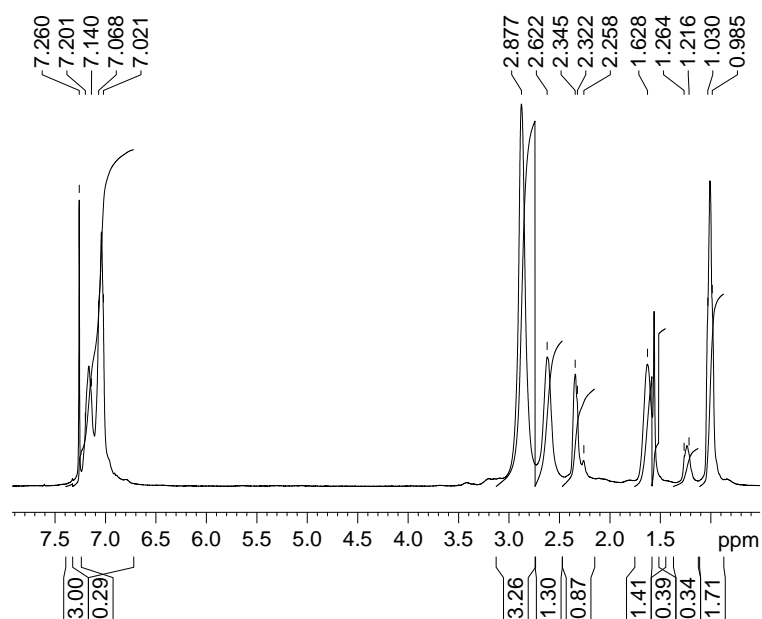


Abbildung 117. ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) hergestellt bei 660 °C.

IR (cm⁻¹): ν = 2955 (m), 2930 (m), 2868 (w), 1690 (m), 1258 (s), 1088 (s), 1019 (s), 802 (s).

¹³C-NMR:

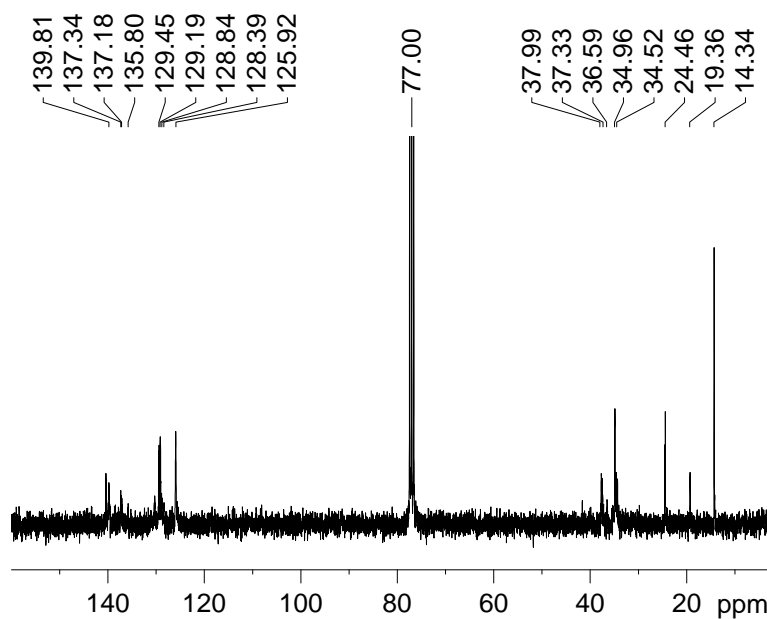


Abbildung 118. ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl₃) von Poly(*n*-propyl-*p*-xylylen) hergestellt bei 660 °C.

Probenname: AB021209_P_48 (640 °C)

IR (cm⁻¹): ν = AB031209_P_49

weitere Experimente:

Probenname: AB_P_20

Einwaage: 1.00 g

Ausbeute: 0.95 g (95%) nach Abscheidung, 0.90 g (90%) nach Umfällen.

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 120 °C, T_{p} : 550 °C T_{dep} : -5 °C.

Optik: nur geringe Trübung zu Beginn der Kammer, sonst transparenter stabiler Film in gesamter Kammer.

IR (cm⁻¹): ν = 2956 (m), 2930 (m), 2867 (w), 1690 (w), 1609 (w), 1497 (m), 1455 (m), 820 (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.21-7.13 (m, 1H, C_{arom.}-H), 7.09-7.02 (m, 2H, C_{arom.}-H), 2.89-2.86 (m, 4H, aliphatische Wasserstoffatome des Grundgerüsts), 2.67-2.57 (m, 2H, C_{arom.}-CH₂), 1.68-1.58 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.04-0.97 (m, 3H, CH₃). (nicht aufgereinigtes Polymer).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 137.4, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 125.9, 37.5, 34.9, 34.6, 24.5, 24.4, 14.3.

TGA: $T_{5\%}$: 347 °C, T_{max} : 402 °C.

DSC: T_g : 10 °C (-50 bis 400 °C mit 20 °C/min)

GPC: M_n : 240 000 Da, M_w : 485 000 Da, PD: 2.1. (konventionelle Kalibration, gereinigte Probe), M_n : 230 000 Da, 450 000 Da, PD: 2.0 (konventionelle Kalibration, Probe nach Abscheidung)

Kontaktwinkel: 98 ± 2 °C.

WAXS: s. Abbildung 57.

Probenname: AB300909_P_32

Einwaage: 5.00 g

Ausbeute: 4.29 g (86%) nach Abscheidung, 2.92 g (68%) nach Umfällen.

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 125 °C, T_{p} : 550 °C T_{dep} : -5 °C.

Optik: trüber stabiler Film in gesamter Kammer, geringe Mengen ölicher Abscheidungen.

IR (cm⁻¹): ν = 2965 (m), 2929 (m), 2886 (m), 1612 (w), 1497 (m), 1455 (m), 1373 (w), 876 (w), 820 (s), 575 (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.20-7.18 (m, 1H), 7.08-7.06 (m, 2H), 2.92-2.91 (m, 4H), 2.67 (m, 2H), 2.36-2.9 (m, 0.29), 1.67-1.56 (m, 2H), 1.30-1.28 (m, 0.11), 1.08-1.02 (m, 3H), 0.05 (Schliff fett).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.8, 139.7, 139.6, 137.5, 137.3, 137.2, 129.5, 129.4, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.8, 37.5, 34.9, 34.6, 34.4, 24.5, 24.4, 14.3.

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 456 °C, T_{max} : 486 °C.

DSC: T_g : 3 °C.

GPC: M_n : 50 000 Da, M_w : 260 000 Da, PD: 5.2 (konventionelle Kalibration); M_n : 43 000 Da, M_w : 250 000 Da PD: 5.8. (Kalibration Polystyrol) (beide Proben umgefällt).

Probenname: AB091009_P_37

Einwaage: 5.00 g

Ausbeute: 4.58 g (92%) nach Abscheidung, 4.12 g (82%) nach Umfällen.

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 155 °C, T_{p} : 500 °C T_{dep} : -10 °C.

Optik: nur zu Beginn der Kammer leichte Trübung, sonst transparenter Film.

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 420 °C, T_{max} : 489 °C.

DSC: T_{g} : 6 °C.

GPC (THF): M_{n} : 224 000 Da, M_{w} : 466 000 Da, PD: 2.1 (konventionelle Kalibration).

Probenname: AB121009_P_38

Einwaage: 5.00 g

Ausbeute: 4.95 g (99%) nach Abscheidung, 4.33 g (88%) nach Umfällen.

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 125 °C, T_{p} : 530 °C T_{dep} : -5 °C.

Optik: nur zu Beginn der Kammer leichte Trübung, sonst transparenter Film.

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 462 °C, T_{max} : 487 °C.

DSC: T_{g} : 5 °C.

GPC (THF): M_{n} : 151 000 Da, M_{w} : 312 000 Da, PD: 2.1 (konventionelle Kalibration).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.21-7.02 (m, 3H), 2.88-2.62 (m, 6H), 1.70-1.57 (bs, 2H), 1.03-0.97 (bs, 3H), 0.0 Schliff fett.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.4, 140.3, 139.9, 139.7, 139.6, 137.5, 137.4, 137.2, 129.5, 129.4, 129.4, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.9, 37.8, 37.5, 34.9, 34.6, 34.4, 24.6, 24.5, 14.3.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.31 GPa (7%); Bruchdehnung: 223% (4%), Probendicke: 177 μm (0%), F_{max} : 100 MPa ($\pm 9\%$), Probenanzahl: 12.

Probenname: AB_P_152

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 125 °C, T_{p} : 550 °C T_{dep} : 0 °C.

Optik: nur zu Beginn der Kammer leichte Trübung, sonst transparenter Film.

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%}$: 459 °C, T_{max} : 488 °C.

DSC: T_{g} : 3 °C.

IR (cm^{-1}): ν = 2955 (m), 2928 (m), 2862 (m), 1497 (m), 1455 (m), 1377 (w), 1159 (w), 875 (w), 819 (s), 579 (w).

Kontaktwinkel: 98 ± 3 °C.

Zug-Dehnung: E-Modul: 0.42 GPa, Bruchdehnung: 380%, mittlere Filmdicke: 40 μm .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.22-7.14 (m, 1H), 7.10-7.03 (m, 2H), 2.90-2.88 (m, 4H), 2.66-2.60 (m, 2H), 1.68-1.56 (m, 2H), 1.05-0.98 (m, 3H), 1.28 (0.09), 0.09 (Schliff fett).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 139.6, 137.5, 137.4, 137.2, 129.5, 129.4, 129.4, 129.2, 129.1, 126.0, 125.8, 37.7, 37.5, 34.9, 34.6, 34.4, 24.5, 24.4, 14.3.

Elementaranalyse: ber. 90.35% C, 9.65% H; gef. 90.19% C, 9.73% H.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.42 GPa (18%); Bruchdehnung: 281% (5%), Probendicke: 44 μm (29%), F_{max} : 55 MPa ($\pm 17\%$), Probenanzahl: 11.

MALDI-TOF (Nachweis der Nebenprodukte, AB_P_32, AB_P_37, AB_P_38)

Ionisierung mit Ag^+ -Salzen, besonders mit Silbernitrat als Ionisierungsreagenz führt zu auswertbaren Spektren.

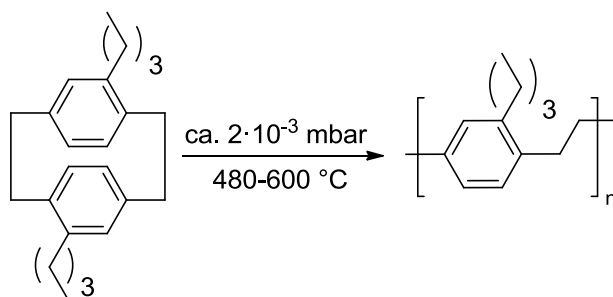
Tabelle 32. Auswertung der Ergebnisse im MALDI-TOF Experiment.

Theorie	Signal (+1 wegen H ⁺)
	250.4
3x M ⁺ + Ag ⁺ = 546.6 g/mol	547.2
	665.4
4x M ⁺ + Ag ⁺ = 963.6 g/mol	693.6
5x M ⁺ + Ag ⁺ = 840.0 g/mol	840.1
	944.3

weitere kleine Signale sichtbar, M⁺ ≡ Masse einer Repetiereinheit M(C₁₁H₁₄) = 146.23 g/mol, Ag⁺ = 107.87 g/mol.

Zyklische substituierte Paracyclophane sind sichtbar, jedoch entstehen auch weitere nicht identifizierbare Nebenprodukte bei der Pyrolyse.

7.5.2.4 Poly(*n*-butyl-*p*-xylylen)

**Abbildung 119.** Herstellung von Poly(*n*-butyl-*p*-xylylen) durch CVD.

1. Versuchsreihe

Einwaage an 4,12-Di(*n*-butyl)[2.2]paracyclophan: 0.50 g, Abscheidungstemperatur: 0 °C

IR (cm⁻¹, AB_P_50): ν = 2954 (s), 2927 (s), 2860 (w), 1612 (w), 1497 (m), 1454 (m), 818 (s).

Die Spektren AB_P_51-56 ähneln Spektrum AB_P_50 und werden nicht gesondert aufgeführt.

IR (cm⁻¹, AB_P_59): ν = 2955 (s), 2927 (s), 2860 (m), 1693 (w), 1609 (w), 1497 (m), 1456 (w), 819 (s).

Tabelle 33. Optik des bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Poly(*n*-butyl-*p*-xylylen).

Probenname	Pyrolysetemperatur	Optik
AB041209_P_50	460	weißer faseriger Niederschlag
AB041209_P_51	480	weißer faseriger Niederschlag
AB041209_P_52	500	weißer faseriger Niederschlag
AB041209_P_53	520	weißer faseriger Niederschlag
AB041209_P_54	540	weißer faseriger Niederschlag
AB041209_P_55	560	weißer faseriger Niederschlag
AB041209_P_56	580	leicht gelb gefärbter Niederschlag
AB041209_P_57	600	kaum Niederschlag

Tabelle 34. Differentialkalorimetrische Untersuchung und thermogravimetrischer Abbau.

Probenname	T _g /°C	T _m /°C	T _{5%} /°C	T _{max} /°C
AB041209_P_50	-6	121	445	484
AB041209_P_51	^a	129	454	484
AB041209_P_52	-4	124	444	485
AB041209_P_53	-6	122	447	484
AB041209_P_54	2	126	448	484
AB041209_P_55	-5	124	439	483
AB041209_P_56	-4	108	437	482
AB041209_P_57	2	-	407	481

^a aus Kurve nicht auswertbar liegt zwischen 0 bis -5 °C.

Tabelle 35. GPC-Daten (Chloroform) von Poly(*n*-butyl-*p*-xylylen).

Probe	M _n /Da	M _w /Da	PD
AB051209_P_54	18 000	61 000	3.4
AB051209_P_55	21 000	76 000	3.6
AB061209_P_56	15 000	50 000	3.2
AB071209_P_57	13 000	44 000	3.5

2. Versuchsreihe

Es wurden je 5.00 g 4,12-Di(*n*-butyl-*p*-xylylen) eingewogen und bei Drücken zwischen 2.6 und 3.1·10⁻³ mbar und Temperaturen zwischen 120-135 °C verdampft. Die Temperatur der Abscheidungskammer betrug -10 bis -11 °C.

Die Herstellung des Films (3.00 g) erfolgte aus einer 20%igen Chloroform-Lösung, die in eine Petrischale gegossen wurde. Es wurde drei Tage bei Raumtemperatur, einen Tag bei 40 °C und drei Tage bei 80 °C und 15 mbar getrocknet. Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse wurde sichergestellt, dass keine Lösungsmittelreste mehr im Film vorhanden waren.

Probenname: AB_TB_P_2 (525 °C)

Optik: opaker Film, keine öligen Abscheidungen.

Ausbeute: nach Umfällen in Methanol: 81%.

IR (cm⁻¹): ν = 3003 (w), 2950 (s), 2928 (s), 2862 (s), 1612 (w), 1500 (s), 1458 (s), 884 (m), 820 (s), 586 (m).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.18-7.26 (m, 3 H), 2.66-2.91 (m, 6 H), 1.44-1.60 (m, 4H), 0.99 (s, 3H).

TGA: T_{5%} = 443 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurate: 484 °C.

DSC: T_g = -6 °C, T_m = 133 °C.

GPC (THF): konventionelle Kalibration: M_n = 64 200 Da, M_w = 327 000 Da, M_p = 163 000, PD = 5.1.

Elementaranalyse: ber. 89.94% C, 10.06% H; gef. 89.03% C, 11.04% H.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.16 GPa (16%); Bruchdehnung: 302% (5%), Probendicke: 197 μ m (8%), F_{max}: 82 MPa (\pm 9%), Probenanzahl: 18.

Löslichkeitsversuche:

Tabelle 36. Löslichkeitsversuche für Poly(*n*-butyl-*p*-xylylen).

Lösungsmittel	Verhalten Polymer
Aceton	unlöslich
Cyclohexan	starkes Quellen
Diethylether	unlöslich
Ethanol	unlöslich
Ethylacetat	schwaches Quellen
MTBE	starkes Quellen
<i>n</i> -Hexan	schwaches Quellen
THF	löslich
Toluol	teilweise löslich
2-Propanol	unlöslich

Probenname: AB_TB_P_3 (550 °C)

Optik: opaker Film und ölige Abscheidungen, weißer wachsartiger Rückstand im Verdampfungskammer.

Ausbeute: nach Umfällen in Methanol: 17%.

IR (cm⁻¹): ν = 3005 (w), 2950 (m), 2928 (s), 2862 (s), 1611 (w), 1498 (m), 1455 (m), 1259 (w), 1102 (m), 883 (w), 816 (s), 587 (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.09-7.26 (m, 3 H), 2.69-2.92 (m, 6 H), 1.47-1.63 (m, 4H), 1.02 (s, 3H).

TGA: T_{5%} = 439 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurate: 482 °C.

DSC: T_g = -2 °C, T_m = n.b.

GPC: konventionelle Kalibration: M_n = 22 900 Da, M_w = 83 000 Da, M_p = 70 400, PD = 3.6.

Elementaranalyse: ber. 89.94% C, 10.06% H; gef. 87.78% C, 10.71% H.

Probenname: AB_TB_P_4 (575 °C)

Optik: ölige Abscheidungen, wenig Polymerfilm, weißer wachsartiger Rückstand in Verdampfungskammer.

Ausbeute: nach Umfällen in Methanol: 20%.

IR (cm⁻¹): ν = 3002 (w), 2949 (s), 2928 (s), 2862 (s), 1610 (w), 1497 (m), 1455 (m), 1259 (w), 1096 (m), 883 (w), 816 (s), 584 (m).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.10-7.26 (m, 3 H), 2.70-2.94 (m, 6 H), 1.46-1.65 (m, 4H), 1.03 (s, 3H).

TGA: T_{5%} = 439 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurate: 483 °C.

DSC: T_g = 1 °C, T_m = n. g.

GPC: konventionelle Kalibration: M_n = 29 300 Da, M_w = 84 600 Da, M_p = 66 500, PD = 2.9.

Elementaranalyse: ber. 89.94% C, 10.06% H; gef. 88.47% C, 10.83% H.

Probenname: AB_TB_P_5 (500 °C)

Optik: opaker Film.

Ausbeute: nach Umfällen in Methanol: 53%.

IR (cm⁻¹): ν = 3005 (w), 2951 (m), 2936 (s), 2860 (s), 1609 (w), 1496 (m), 1453 (s), 1155 (w), 1097 (w), 832 (w), 817 (s), 580 (w).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.05-7.26 (m, 3 H), 2.64-2.88 (m, 6 H), 1.42-1.56 (m, 4H), 0.97 (s, 3H).

TGA: T_{5%} = 446 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurate: 485 °C.

DSC: T_g = -4 °C, T_m = 127 °C.

GPC: konventionelle Kalibration: $M_n = 94\,000\text{ Da}$, $M_w = 426\,000\text{ Da}$, $M_p = 369\,000$, $PD = 4.5$.

Elementaranalyse: ber. 89.94% C, 10.06% H; gef. 89.14% C, 9.94% H.

Kontaktwinkel: $98 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

7.5.2.5 Poly(*n*-pentyl-*p*-xylylen)

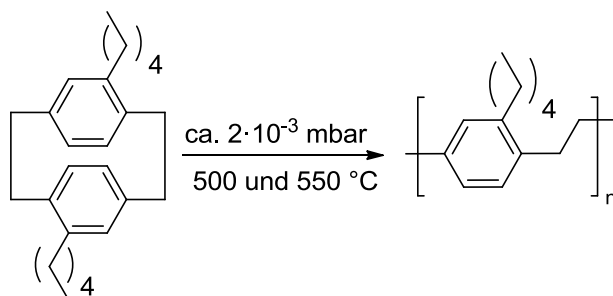


Abbildung 120. Herstellung von Poly(*n*-pentyl-*p*-xylylen) via CVD.

AB280409_P_5 (500 °C)

Optik: opaker Film.

Ausbeute: nach Abscheidung: 83%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.20-7.17 (m, 1H), 7.06 (bs, 2H), 2.89 (bs, 4H), 2.64 (bs, 2H), 1.61 (bs, 2H), 1.40 (bs, 4H), 0.94 (bs, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 104.7, 140.6, 139.9, 139.8, 139.7, 137.7, 137.3, 137.2, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.8, 37.6, 34.7, 34.4, 32.8, 32.1, 31.2, 22.6, 22.6, 14.1.

TGA: $T_{5\%} = 437\text{ }^\circ\text{C}$, einstufiger Abbau, maximale Abbaurrate: $485\text{ }^\circ\text{C}$.

DSC: $T_g = -11\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 132\text{ }^\circ\text{C}$.

GPC (CH_3Cl): UV: $M_n = 258\,000\text{ Da}$, $M_w = 950\,000\text{ Da}$, $M_p = 2\,190\,000\text{ Da}$, $PD = 3.7$.

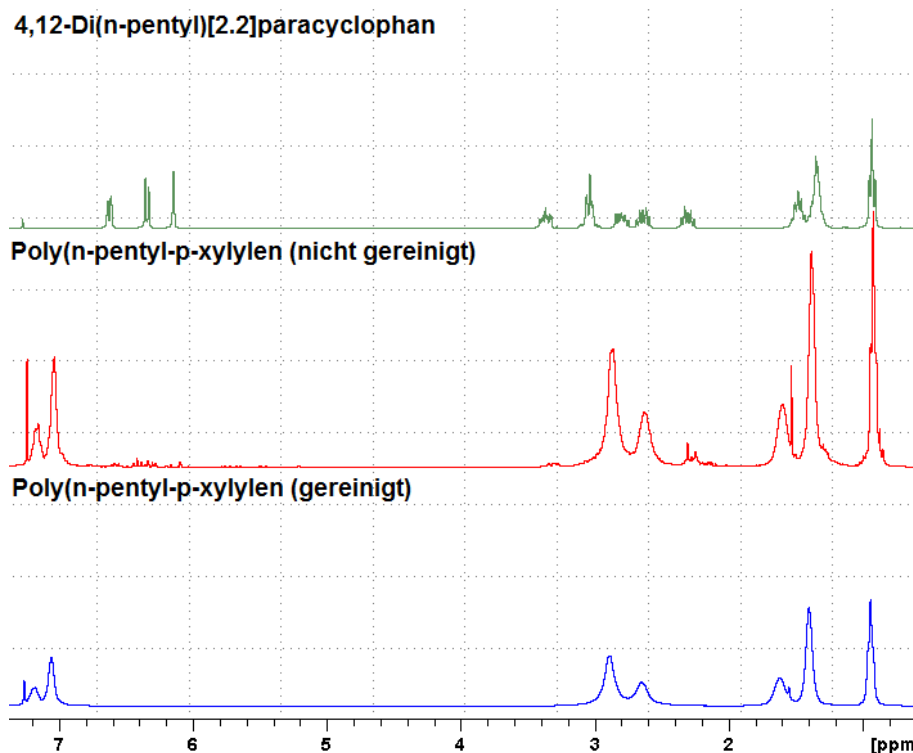


Abbildung 121. Vergleich des Präkursorspektrums mit dem des aufgereinigten Polymers und des Polymers direkt nach der Abscheidung.

Probenname: AB290409_P_6 (550°C)

Optik: opaker weicher Film, Zerstörung des Films beim Ablösen.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.24-7.19 (m, 1H), 7.14-7.04 (m, 2H), 2.94-2.92 (m, 4H), 2.68 (bs, 2H), 2.37-2.29 (m, 0.4H), 1.65 (bs, 2H), 1.57 (s, H_2O), 1.45-1.43 (m, 4H), 1.00-0.96 (m, 3H), 0.14, 0.06 (Schliff fett).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.7, 140.6, 139.9, 139.8, 139.7, 137.4, 137.3, 137.1, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.7, 37.6, 34.7, 34.4, 32.8, 32.1, 31.2, 31.1, 22.7, 22.6, 14.1, 1.0 (Schliff fett).

GPC (CH_3Cl): UV: M_n = 16 800 Da, M_w = 59 000 Da, M_p = 142 000 Da, PD = 3.5.

Probenname: AB200409_P_7 (500 °C)

GPC (CH_3Cl , PMMA): UV: M_n = 304 000 Da, M_w = 872 000 Da, M_p = 1 042 000 Da, PD = 5.9.

GPC (THF, PS): konventionell: $M_n = 71\,000\text{ Da}$, $M_w = 151\,000\text{ Da}$, $M_p = 282\,000\text{ Da}$, $PD = 2.1$.

TGA: $T_{5\%} = 439\text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 482\text{ °C}$.

DSC: $T_g = -11\text{ °C}$, $T_m = 110\text{ °C}$.

Kontaktwinkel: $99 \pm 2\text{ °C}$.

WAXS: Ausgeprägter Halo, nur sehr kleine breite Reflexe bei: 12° , 17° , 21° und 31° , Vergleichbar mit Poly(*n*-octyl-*p*-xylylen) s. Abbildung 57.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.12 GPa (3%); Bruchdehnung: 252% (5%), Probendicke: $171\text{ }\mu\text{m}$ (4%), F_{max} : 27 MPa ($\pm 6\%$), Probenanzahl: 16.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.23-7.17 (m, 1H), 7.11-7.04 (m, 2H), 2.92-2.90 (m, 4H), 2.67 (bs, 2H), 1.63 (bs, 2H), 1.57 (s, H_2O), 1.41 (bs, 4H), 0.97-0.93 (m, 3H), 0.11, 0.03 (Schliff-fett).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.7, 140.6, 139.9, 139.8, 139.7, 137.4, 137.3, 137.2, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.7, 37.6, 34.7, 34.4, 32.8, 32.1, 31.2, 31.1, 22.6, 22.6, 14.1.

Elementaranalyse: ber. 89.61% C, 10.46% H; gef. 89.59% C, 10.41% H.

7.5.2.6 Poly(*n*-hexyl-*p*-xylylen)

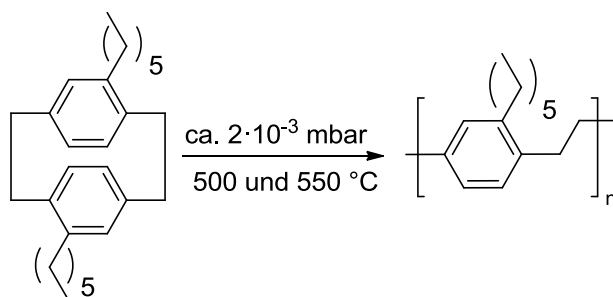


Abbildung 122. Herstellung von Poly(*n*-hexyl-*p*-xylylen) via CVD.

Probenname: AB040509_P_8 (500 °C)

Ausbeute: 0.53 g nach Umfällen.

GPC (CH₃Cl): UV: $M_n = 152\,000\text{ Da}$, $M_w = 400\,000\text{ Da}$, $M_p = 839\,000\text{ Da}$, $PD = 2.6$.

GPC (PS): konventionell: $M_n = 142\,000\text{ Da}$, $M_w = 283\,000\text{ Da}$, $M_p = 582\,000\text{ Da}$, $PD = 2.0$.

Kontaktwinkel: $98 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.06 GPa (3%); Bruchdehnung: 293% (7%), Probendicke: $72\text{ }\mu\text{m}$ (9%), F_{max} : 44 MPa ($\pm 13\%$), Probenanzahl: 19.

WAXS: beiter Halo, schwache und breite Reflexe bei 11° , 15° , 19° , 21° 32° ; ähnlich wie Poly(*n*-octyl-*p*-xylylen).

DSC: $T_g = -21\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 121\text{ }^\circ\text{C}$.

TGA: $T_{5\%} = 440\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 487\text{ }^\circ\text{C}$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.22-7.15 (m, 1H), 7.09-7.03 (m, 2H), 2.90-2.97 (m, 4H), 2.65 (bs, 2H), 1.61 (bs, 2H), 1.55 (s, H₂O), 1.45-1.34 (m, 4H), 0.94-0.90 (m, 3H), 0.09, 0.02 (Schliff fett).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.7, 140.6, 140.0, 139.8, 139.7, 137.5, 137.3, 137.2, 129.4, 129.3, 129.2, 129.2, 126.0, 125.9, 125.8, 37.8, 37.6, 34.7, 34.4, 32.9, 31.9, 31.8, 31.5, 31.5, 29.6, 22.7, 14.1, 0.0 (Schliff fett).

Elementaranalyse: ber. 89.29% C, 10.71% H; gef. 89.21% C, 10.88% H.

1. Versuchsreihe

Es wurden 1.00 g Di(*n*-hexyl)[2.2]paracyclophan bei Drücken zwischen 2.7 bis $3.0 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ und bei Temperaturen zwischen 130 bis $140\text{ }^\circ\text{C}$ verdampft. Die Abscheidungstemperatur betrug $-11\text{ }^\circ\text{C}$.

Probenname: AB_TB_P_7 ($500\text{ }^\circ\text{C}$)

Optik: opaker Film.

Ausbeute: nach Umfällen in Methanol: 56%.

IR (cm⁻¹): ν = 3002 (w), 2924 (s), 2856 (s), 1612 (w), 1498 (m), 1456 (m), 883 (w), 818 (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06-7.20 (m, 3 H), 2.65-2.89 (m, 6 H), 1.36-1.61 (m, 8H), 0.92 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.6 (d), 139.8 (t), 137.4 (t), 137.2 (t), 129.2 (dd), 125.9 (t), 37.9 (t), 34.6 (d), 32.9 (d), 31.8 (s), 31.5 (s), 29.6 (s), 22.7 (s) 14.1 (s).

TGA: T_{5%} = 439 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurate: 485 °C.

DSC: T_g = -16 °C, T_m = 134 °C.

Probenname: AB_TB_P_8 (525 °C)

Optik: opaker Film, keine öligen Abscheidungen.

Ausbeute: nach Umfällen in Methanol: 40%.

IR (cm⁻¹): ν = 3002 (w), 2924 (s), 2856 (s), 1612 (w), 1498 (m), 1456 (m), 883 (w), 818 (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.06-7.18 (m, 3 H), 2.65-2.89 (m, 6 H), 1.36-1.61 (m, 8H), 0.92 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.6 (d), 139.8 (t), 137.5 (t), 137.2 (t), 129.2 (dd), 125.9 (t), 37.7 (t), 34.6 (d), 32.9 (d), 31.8 (s), 31.5 (s), 29.6 (s), 22.7 (s) 14.1 (s).

TGA: T_{5%} = 440 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurate: 432 °C.

DSC: T_g = -15 °C, T_m = 133 °C.

Probenname: AB_TB_P_9 (550 °C)

Optik: opaker Film und farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: nach Umfällen in Methanol: 38%.

IR (cm⁻¹): ν = 3002 (w), 2924 (s), 2856 (s), 1612 (w), 1498 (m), 1456 (m), 883 (w), 818 (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.09-7.21 (m, 3 H), 2.69-2.93 (m, 6 H), 1.40-1.64 (m, 8H), 0.96 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.6 (d), 139.8 (t), 137.5 (t), 137.3 (t), 129.2 (dd), 125.9 (t), 37.7 (t), 34.5 (d), 32.9 (d), 31.8 (s), 31.5 (s), 29.6 (s), 22.7 (s) 14.1 (s).

TGA: T_{5%} = 435 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurrate: 482 °C.

DSC: T_g = -15 °C, T_m = 127 °C.

Probenname: AB_TB_P_10 (575 °C)

Optik: gelartige farblose Abscheidungen.

IR (cm⁻¹): ν = 3002 (w), 2924 (s), 2856 (s), 1612 (w), 1498 (m), 1456 (m), 883 (w), 818 (s).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.09-7.21 (m, 3 H), 2.68-2.92 (m, 6 H), 1.39-1.64 (m, 8H), 0.95 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.6 (d), 139.8 (t), 137.5 (t), 129.2 (dd), 125.9 (t), 37.7 (t), 34.5 (d), 32.9 (d), 31.8 (s), 31.5 (s), 29.6 (s), 22.7 (s) 14.1 (s).

TGA: T_{5%} = 415 °C, einstufiger Abbau, maximale Abbaurrate: 479 °C.

DSC: T_g = -13 °C, T_m = 115 °C.

7.5.2.7 Poly(*n*-heptyl-*p*-xylylen)

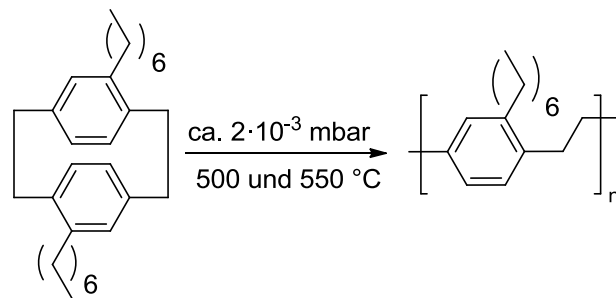


Abbildung 123. Herstellung von Poly(*n*-heptyl-*p*-xylylen) via CVD.

Probenname: AB_P_148 (500 °C)

GPC (CH₃Cl): RI: $M_n = 12\,200 \text{ Da}$, $M_w = 477\,000 \text{ Da}$, $M_p = 129\,000 \text{ Da}$, PD = 3.9.

Probenname: AB_P_149 (480 °C)

GPC (CH₃Cl): RI: $M_n = 46\,800 \text{ Da}$, $M_w = 1\,572\,000 \text{ Da}$, $M_p = 3\,414\,000 \text{ Da}$, PD = 3.4.

Probenname: AB220809_P_16 (500 °C)

Kontaktwinkel: $100 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

DSC: $T_g = -26 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

TGA: $T_{5\%} = 430 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}} = 483 \text{ }^\circ\text{C}$.

Elementaranalyse: ber. 89.21% C, 10.88% H; gef. 89.04% C, 10.96% H.

WAXS: breiter Halo, schwache Reflexe bei 11, 14, 18, 21 und 32°.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.06 GPa (4%); Bruchdehnung: 273% (7%), Probendicke: 42 μm (10%), F_{max} : 50 MPa ($\pm 14\%$), Probenanzahl: 16.

7.5.2.8 Poly(*n*-octyl-*p*-xylylen)

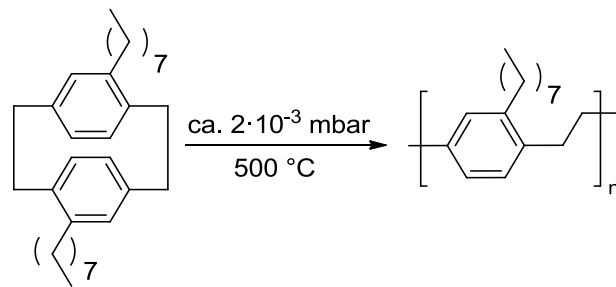


Abbildung 124. . Herstellung von Poly(*n*-octyl-*p*-xylylen) via CVD.

Probenname: AB240409_P_4 (500 °C)

Optik: transparenter weicher aber stabiler Film.

DSC: $T_g = -29\text{ °C}$.

TGA: $T_{5\%} = 428\text{ °C}$, $T_{\max} = 484\text{ °C}$.

GPC (CH₃Cl): UV: $M_n = 64\,500\text{ Da}$, $M_w = 228\,000\text{ Da}$, $M_p = 65\,200\text{ Da}$, PD = 3.5.

WAXS: s. Abbildung 57.

Kontaktwinkel: $99 \pm 2\text{ °C}$.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.22-7.16 (m, 1 H), 7.04 (bs, 2H), 2.87 (bs, 4H), 2.63 (bs, 2 H), 1.60 (bs, 2H), 1.32 (bs, 10H), 0.88 (s, 3H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.7, 140.6, 139.9, 139.8, 139.7, 137.4, 137.3, 137.2, 129.4, 129.3, 129.2, 129.1, 126.0, 125.9, 125.8, 37.8, 37.6, 34.7, 34.5, 32.9, 31.9, 31.6, 31.5, 30.0, 29.6, 29.6, 29.4, 22.7, 14.1.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.04 GPa (14%); Bruchdehnung: 230% (13%), Probendicke: 36 μm (4%), F_{\max} : 21 MPa ($\pm 17\%$), Probenanzahl: 9.

Elementaranalyse: ber. 88.82% C, 11.18% H; gef. 89.29% C, 11.02% H.

Probenname: AB_P_9 (500 °C)

GPC (CH₃Cl): UV: $M_n = 135\,500\text{ Da}$, $M_w = 301\,000\text{ Da}$, $M_p = 60\,800\text{ Da}$, $PD = 2.2$.

7.5.2.9 Poly(2,5-dimethyl-*p*-xylylen)

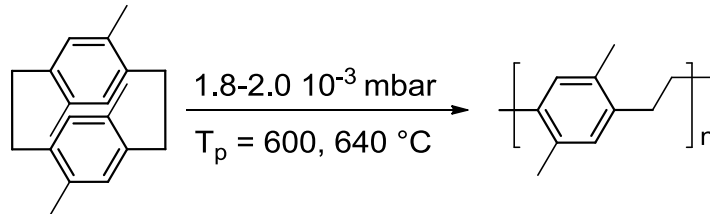


Abbildung 125. Herstellung von Poly(2,5-dimethyl-*p*-xylylen) via CVD.

Probenname: AB_P_107

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap}} = 95\text{ °C}$, $T_p = 600\text{ °C}$, $T_{\text{dep}} = 0\text{ °C}$

Optik: transparenter Film in gesamter Kammer

Reinigung des Films: -

Ausbeute: quant. Umsetzung

IR (cm⁻¹): $\nu = 2997\text{ s (C}_{\text{arom}}\text{-H}_{\text{def.}})$, $2947\text{ und }2870\text{ s (C-H}_{\text{val.}})$, $1504\text{ s (Benzolring)}$, $1454\text{ (CH}_{2\text{Def.}})$, 1037 w , 995 w , $883\text{ m (=CH}_{\text{def.}})$, 606 (w) .

TGA: einstufiger Abbau, $T_{2\%} = 418\text{ °C}$, $T_{5\%} = 449\text{ °C}$, $T_{10\%} = 461\text{ °C}$.

DSC: $T_g = 95\text{ °C}$ (schwach ausgeprägt), $T_m = 352\text{ °C}$, $T_{rk} = 318\text{ °C}$ (Heizrate 20 °C/min)

Elementaranalyse: ber. $90.85\%\text{ C}$, $9.15\%\text{ H}$; gef. $89.62\%\text{ C}$, $9.02\%\text{ H}$.

Kontaktwinkel: $80 \pm 3^\circ$ (Tropfenvolumen $17 \pm 2\text{ }\mu\text{l}$)

Abrollwinkel: $60\text{ bis }65^\circ$ (Tropfenvolumen: $25\text{ }\mu\text{l}$), Tropfen mit geringerem Volumen ($5\text{ }\mu\text{l}$, $10\text{ }\mu\text{l}$, $15\text{ }\mu\text{l}$ und $20\text{ }\mu\text{l}$) blieben an der Oberfläche haften.

Löslichkeitsversuche: Für die Löslichkeitsversuche wurden kleine Filmfragmente (ca. 1 mg) in etwa 3 ml Lösungsmittel für 3 Stunden bei Raumtemperatur belassen und anschließend bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels erhitzt.

Der Film war sowohl bei Raumtemperatur als auch unter Rückfluss unlöslich in Aceton, Dichlormethan, Diethylether, 1,2-Dichlorbenzol, Dimethylformamid, Chlorbenzol, Chloroform, Cyclohexan, Ethanol, Hexan, Tetrahydrofuran, Toluol und Xylol.

mechanische Daten: spröder im Vergleich zu Poly(ethyl-*p*-xylylen), E-Modul: 4.1 GPa ($\pm 13\%$), F_{\max} : 92 MPa ($\pm 12\%$), Bruchdehnung: 3% ($\pm 35\%$), mittlere Probendicke: 26 μm ($\pm 21\%$) Probenanzahl: 7. Alle Bruchdehnungen lagen zwischen 2.3 und 5.6%.

UV/Vis: Der Film ($\sim 5 \mu\text{m}$ Dicke) zeigt im optischen Bereich eine sehr geringe Absorption (hohe Transparenz des Films). Zwischen 200 und 300 nm wird eine starke Absorption aufgrund der π - π^* -Übergänge beobachtet.

WAXS: breitere Reflexe bei ca. 15° und 21° , ähnlich Parylene C. (s. Abbildung 57).

Probenname: AB_P_108_1

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap}} = 87^\circ\text{C}$, $T_p = 640^\circ\text{C}$, $T_{\text{dep}} = 0^\circ\text{C}$

Optik: keine homogene Verteilung in Kammer und auf dem Target, gelbe und trübe Abscheidungen auf Target, in Kammer teilweise gelber, aber transparenter Film, schwarze und gelbe Ablagerungen im Pyrolyserohr.

7.5.2.10 Poly(2,5-diethyl-*p*-xylylen)

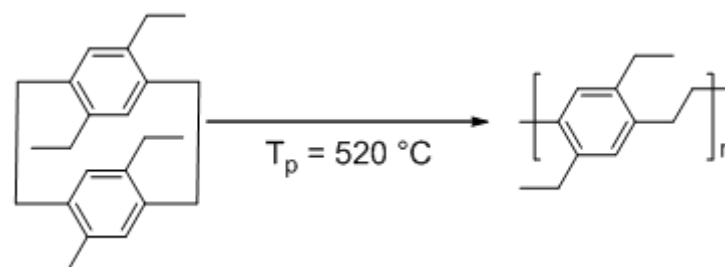


Abbildung 126. Herstellung von Poly(2,5-diethyl-*p*-xylylen)

Probenname: AB_P_111

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap}} = 520\text{ °C}$, $T_{\text{p}} = 520\text{ °C}$, $T_{\text{dep}} = 0\text{ °C}$.

Optik: transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer.

Ausbeute: quant. Umsetzung.

IR (cm^{-1}): $\nu = 2998\text{ s}$ ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-H}_{\text{def.}}$), 2923 und 2857 s ($\text{C-H}_{\text{val.}}$), 1501 s (Benzolring), 1447 ($\text{CH}_{2\text{Def.}}$), 1375 (w) , 1026 w , 995 w , 878 m ($=\text{CH}_{\text{def.}}$) 816 (s) , 594 (m) .

TGA: einstufiger Abbau, $T_{5\%} = 450\text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 478\text{ °C}$.

DSC: $T_{\text{g}} = 35\text{ °C}$ (schwach ausgeprägt, in Aufheizkurve überlagert mit Rekristallisation, Auswertung mit Abkühlkurve), $T_{\text{m}} = 305\text{ °C}$, $T_{\text{rk}} = 253\text{ °C}$.

Elementaranalyse: ber. $89.94\%\text{ C}$, $10.06\%\text{ H}$; gef. $87.51\%\text{ C}$, $9.80\%\text{ H}$.

Kontaktwinkel: $90\text{ (}\pm 4^{\circ}\text{)}$.

UV/Vis: Der Film ($\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ Dicke) zeigt im optischen Bereich sehr geringe Absorption (hohe Transparenz des Films). Zwischen 200 und 300 nm wird eine starke Absorption aufgrund der π - π^* -Übergänge beobachtet.

WAXS: Reflexe bei 20 und 30° (s. Abbildung 69).

Löslichkeit: s. $\text{Me}_2\text{-PPX}$.

mechanische Messungen: E-Modul: 2.53 GPa ($\pm 8\%$), Bruchdehnung: 52% (± 92), F_{max} : 64 MPa ($\pm 18\%$), mittlere Probendicke: $27\text{ }\mu\text{m}$ ($\pm 33\%$), Probenanzahl: 10 . Die Bruchdehnungen bewegen sich zwischen Werten von 3 bis 130% , ggf. sind Defekte für einen schnellen Bruch verantwortlich.

7.5.3 Teilweise fluorierte Poly(*p*-xylylen)e7.5.3.1 Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen)**Tabelle 37.** Herstellung und Zusammensetzung von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen).

Probenname	$T_{\text{vap}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{dep}}/^{\circ}\text{C}$	Optik	Elementar-analyse ^a		Funktionalität ^b /%
					C/%	H/%	
AB_P_123	105	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaa-ge 1.00 g	66.53	4.34	67 (69)
AB_P_125	105	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaa-ge 0.50 g	68.71	4.65	58 (59)
AB_P_127	105	600	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaa-ge 1.00 g	64.89	4.06	75 (78)

^a Theorie für die Verteilung von 50:50 ist C: 71.05% und H: 4.97%, ^b Die Funktionalität wird aus den gemessenen Werten der Elementaranalyse bestimmt. Der angegebene Wert wurde aus dem Anteil an Kohlenstoff, der Wert in Klammer wurde aus dem Anteil an Wasserstoff ermittelt.

Tabelle 38. Daten des thermogravimetrischen Abbaus und der Differentialkalorimetrie von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen).

Probenname	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Rückstand/%	$T_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$	T_{m}
AB_P_123	402	420	50	67	207
AB_P_125	406	425	49	67	207
AB_P_127	407	423	52	63	200

IR (cm^{-1} , AB_P_127): ν = 2926 (w), 2864 (w), 1714 (w), 1194 (s), 1133 (s), 973 (m), 843 (m), 733 (m), 677 (m).

Kontaktwinkel (AB_P_123): $90 \pm 3^{\circ}$.

mechanische Messungen:**Tabelle 39.** mechanische Messungen von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen).

Probenname	E-Modul /GPa	max. dehnung/%	Bruch- F _{max} /MPa	mittlere Probendicke/ µm	Anzahl
AB_P_123	2.96 (±15%)	272 (±10%)	113 (±13%)	20 (±0%)	13
AB_P_125	2.79 (±13%)	299 ((±12%)	106 (±15%)	44 (±28%)	11
AB_P_127	2.73 (±12%)	275 (±9%)	79 (±17%)	57 (±23%)	9

In Klammern ist die Standardabweichung angegeben.

7.5.3.2 Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen)**Tabelle 40.** Parameter des CVD-Prozesses und Elementaranalyse von Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen).

Proben- name	T _{vap} / °C	T _p / °C	T _{dep} / °C	Optik	Elementar- analyse ^a		Funktio- nalität ^a /%
					C/%	H/%	
AB_P_122	120	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 0.50 g	69.82	5.40	70 (71)
AB_P_124	120	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	68.17	5.16	79 (83)
AB_P_126	120	600	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	72.12	5.76	50 (56)

^a Theorie für die Verteilung von 50:50 ist C: 74.47% und H: 5.90%

Tabelle 41. DSC- und TGA-Messungen von Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen-*co-p*-xylylen).

Probenname	T _{5%} /°C	T _{max} /°C	Rückstand/%	T _g /°C	T _m /°C
AB_P_122	463	489	13	50	154
AB_P_124	468	489	13	50	161
AB_P_126	466	488	13	51	159

mechanische Messungen:**Tabelle 42.** Mechanische Messungen von Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen-co-*p*-xylylen).

Probenname	E-Modul/ GPa	max. dehnung/%	Bruch- F _{max} /MPa	mittlere μm	Probendicke/ Anzahl
AB_P_124	2.01 (±17%)	286 (±11%)	56 (±12%)	35 (±18%)	12
AB_P_126	1.94 (±17%)	283 (±15%)	52 (±25%)	34 (±17%)	8

In Klammern ist die Standardabweichung angegeben.

IR (cm⁻¹, AB_P_126): ν = 2927 (w), 2859 (w), 1510 (w), 1431 (w), 1355 (m), 1253 (s), 1126 (s), 1067 (s), 903 (m), 826 (m), 672 (w), 610 (m).

Kontaktwinkel (AB_P_126): 86 ± 5°.

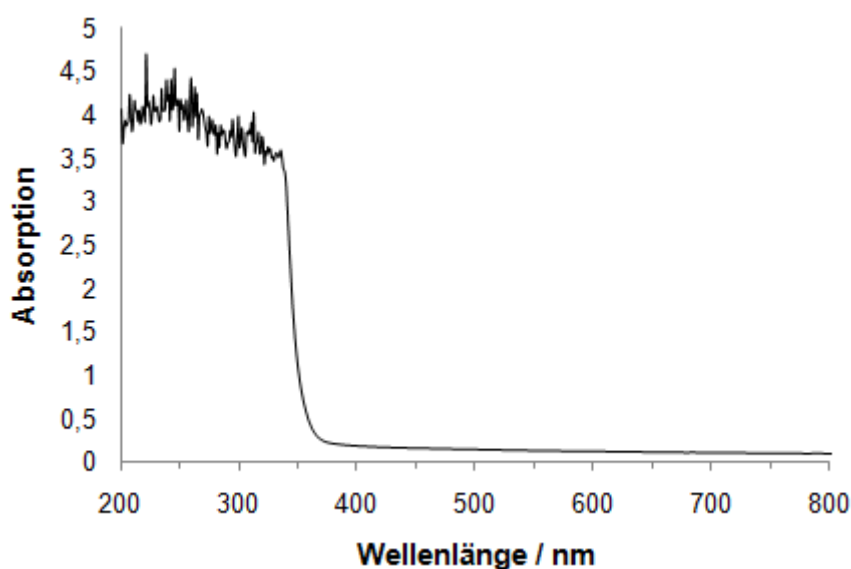
7.5.3.3 Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen)**Tabelle 43.** Parameter des CVD-Prozesses und Elementaranalyse von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen).

Probenname	T _{vap} / °C	T _p / °C	T _{dep} / °C	Optik, Einwaage	Elementaranalyse	
					C/% (Theorie: 60.01)	H/% (Theorie: 3.53)
AB_P_128 (4,13-Isomer)	115	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	59.90	3.29
AB_P_129 (4,12-Isomer)	115	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	59.91	3.42
AB_P_132 (4,12-Isomer)	115	580	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	59.77	3.94
AB_P_133 (4,12-Isomer)	110	580	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	59.66	3.68

Tabelle 44. Differentialkalorimetrische und thermogravimetrische Daten von Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen).

Probenname	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Restasche/%
AB_P_128 (4,13-Isomer)	66	227	411	443	49
AB_P_129 (4,12-Isomer)	66	226	404	441	48
AB_P_132 (4,12-Isomer)	66	226	409	426	49
AB_P_133 (4,12-Isomer)	66	224	401	417	49

UV/Vis (AB_P_133):

**Abbildung 127.** UV/Vis-Messung eines Poly(trifluoracetyl-*p*-xylylen)-Films mit einer Dicke von ca. 5 μm .

^{13}C -NMR-NMR (MAS, AB_P_:128): δ (ppm) = 182, 144, 141, 133, 132, 126, 119, 117, 113, 38
(s. Abbildung 75).

^{13}C -NMR-NMR (MAS, AB_P_:129): δ (ppm) = 182, 144, 141, 133, 132, 125, 119, 117, 113, 38
(s. Abbildung 75).

IR (cm^{-1} , AB_P_128): ν = 2933 (w), 2868 (w), 1714 (m), 1226 (w), 1194 (m), 1133 (s), 972 (m), 846 (m), 733 (m), 677 (m).

IR (cm⁻¹, AB_P_129): ν = 2932 (w), 2868 (w), 1714 (m), 1226 (w), 1194 (m), 1134 (s), 972 (m), 845 (m), 733 (m), 677 (m).

Kontaktwinkel (AB_P_128): $82 \pm 5^\circ$.

mechanische Messungen (AB_P_128): E-Modul: 2.39 GPa ($\pm 7\%$), maximale Bruchdehnung: 242% ($\pm 11\%$), F_{\max} : 66 MPa (11%), mittlere Probendicke: 54 μm ($\pm 30\%$), Probenanzahl: 7.

mechanische Messungen (AB_P_129): E-Modul: 2.36 GPa ($\pm 9\%$), maximale Bruchdehnung: 283% ($\pm 7\%$), F_{\max} : 84 MPa (16%), mittlere Probendicke: 55 μm ($\pm 36\%$) Probenanzahl: 13.

mechanische Messungen (AB_P_132): E-Modul: 2.77 GPa ($\pm 6\%$), maximale Bruchdehnung: 37% ($\pm 116\%$), F_{\max} : 57 MPa (3%), mittlere Probendicke: 94 μm ($\pm 14\%$) Probenanzahl: 13.

7.5.3.4 Poly(2,2,2-trifluorethyl-*p*-xylylen)

Probenname: AB_P_143

Pyrolysebedingungen: T_{vap} : 105 °C, T_p : 580, T_{dep} : 0 °C.

Optik: transparenter Film auf Target und in Kammer.

Elementaranalyse: ber. 64.51% C, 4.87% H; gef. 64.37% C, 4.98% H.

Kontaktwinkel: $88 \pm 6^\circ$.

TGA: $T_{5\%}$ = 459 °C, T_{\max} = 486 °C, Restasche: 11%.

DSC: T_g = 50 °C, T_m = 164 °C.

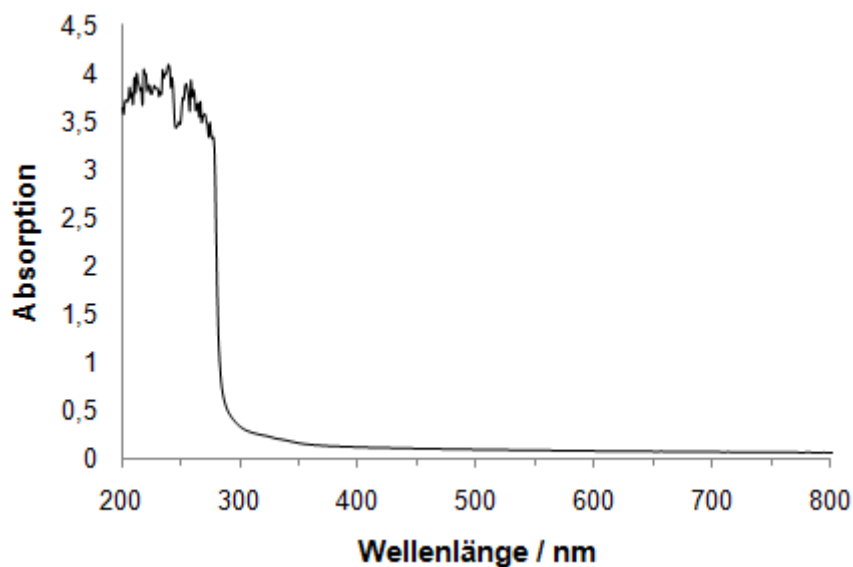
UV/Vis:

Abbildung 128. UV/Vis-Messung von Poly(trifluorethyl-*p*-xylylen) bei einer Dicke von 5 μm .

mechanische Messungen: E-Modul: 1.85 GPa ($\pm 16\%$), maximale Bruchdehnung: 94% ($\pm 103\%$), F_{max} : 41 MPa (16%), mittlere Probendicke: 29 μm ($\pm 36\%$) Probenanzahl: 24.

IR (cm^{-1}): ν = 2926 (w), 2863 (w), 1506 (w), 1355 (m), 1252 (s), 1125 (s), 1066 (s), 772 (w), 826 (m), 672 (w), 610 (m)

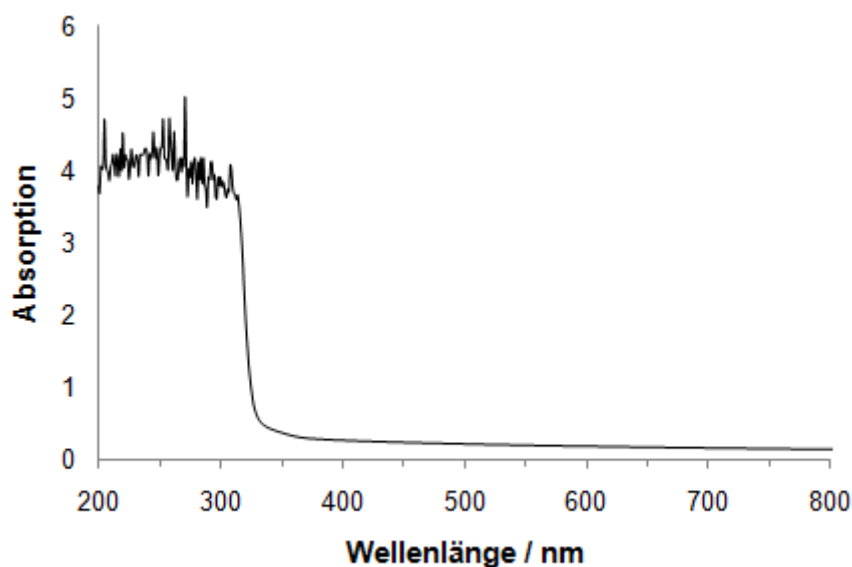
7.5.3.5 Poly(1H,2H-perfluorhexenyl-*p*-xylylen)

Tabelle 45. Pyrolysebedingungen, Optik und Elementaranalyse von Poly(1H,2H-perfluorhexenyl-*p*-xylylen).

Probenname	$T_{\text{vap}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{p}}/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{dep}}/$ $^{\circ}\text{C}$	Optik	Elementaranalyse	
					C/% (Theorie: 48.29)	H/% (Theorie: 2.61)
AB_P_134	90	500	0	transparenter Film in gesamter Kam- mer, Einwaage 1.00 g	48.12	2.36
AB_P_145	90	500	0	transparenter Film in gesamter Kam- mer, Einwaage 2.00 g	48.28	2.81

Tabelle 46. Differentialkalorimetrische und thermogravimetrische Analyse von Poly(1H,2H-perfluorhexenyl-*p*-xylylen).

Probenname	T _g /°C	T _m /°C	T _{5%} /°C	T _{max} /°C	Restasche/%
AB_P_134	56	195	415	472	15
AB_P_145	56	198	331 ^a	469	11

^a verunreinigt mit niedermolekularer Spezies**UV/Vis (AB_P_134):****Abbildung 129.** UV/Vis-Spektrum eines Poly(1H,2H-perfluorhexenyl-*p*-xylylen)-Film mit einer Schichtdicke von ca. 5 µm.

mechanische Messungen (AB_P_134): E-Modul: 1.08 GPa ($\pm 8\%$), maximale Bruchdehnung: 77% ($\pm 99\%$), F_{\max} : 28 MPa (9%), mittlere Probendicke: 28 µm ($\pm 12\%$) Probenanzahl: 14.

IR (cm⁻¹, AB_P_134), ν = 2945 (w), 2865 (w), 1354 (w), 1215 (s), 1168 (s), 1130 (s), 879 (m), 745 (m), 708 (m).

Kontaktwinkel (AB_P_134): 107 \pm 4°.

7.5.3.6 Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen)**Tabelle 47.** Pyrolysebedingungen, Optik und Elementaranalyse von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen).

Probenname	T _{vap} / °C	T _p / °C	T _{dep} / °C	Optik	Elementaranalyse	
					C/% (Theorie: 48.01)	H/% (Theorie: 3.17)
AB_P_139	110- 115	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	47.97	3.04
AB_P_140	115	520	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.50 g	48.02	2.81
AB_P_141	105	540	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 0.50 g	n. b.	n. b.
AB_P_142	115	560	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 0.50 g	47.98	3.06

Tabelle 48. Differentialkalorimetrische und thermogravimetrische Analyse von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen).

Probenname	T _g /°C	T _m /°C	T _{5%} /°C	T _{max} /°C
AB_P_139	31	151	455	482
AB_P_140	31	150	453	481
AB_P_141	22	150	333	482
AB_P_142	31	152	450	480
AB_P_146	31	150	452	481

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.16-7.09 (m, 1H), 7.05-7.01 (m, 1H), 6.94-6.89 (m, 1H), 2.87-2.80 (m, 6H), 2.27-2.17 (m, 2H), 1.53 (s, H₂O).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.3, 140.1, 139.9, 137.2, 137.0, 136.9, 136.9, 136.8, 136.7, 129.9, 129.8, 129.3, 129.1, 127.2, 127.1, 37.5, 34.5, 34.1, 32.8, 32.7, 32.6, 32.5, 32.4, 32.3, 23.0.

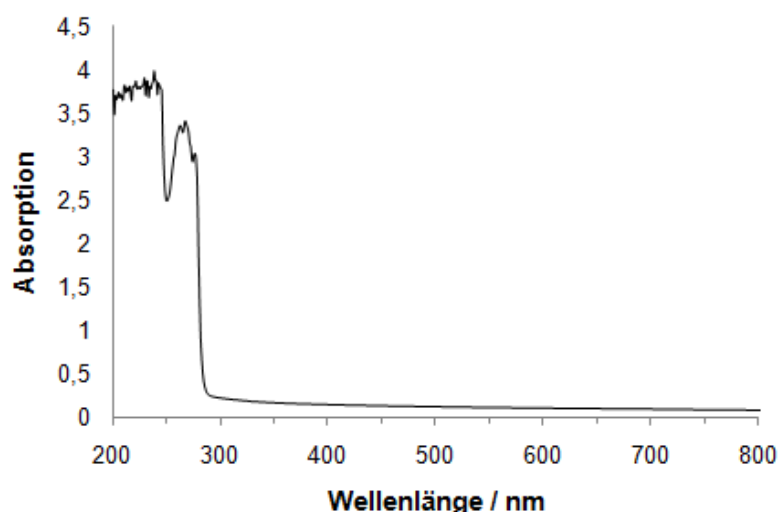
UV/Vis (AB_P_140):

Abbildung 130. UV/Vis-Spektrum von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl-*p*-xylylen) bei einer Filmdicke von ca. 5 µm.

mechanische Messungen: E-Modul: 0.66 GPa ($\pm 18\%$), maximale Bruchdehnung: 476% ($\pm 13\%$), F_{\max} : 26 MPa (20%), mittlere Probendicke: 52 µm ($\pm 40\%$) Probenanzahl: 14.

IR (cm⁻¹, AB_P_140): ν = 2940 (w), 2871 (w), 1656 (w), 1230 (s), 1192 (s), 1142 (s), 1118 (s), 1060 (m), 972 (m), 834 (m), 706 (m), 652 (m).

Kontaktwinkel (AB_P_140): $106 \pm 5^\circ$.

7.5.3.7 Poly(1H,2H-perfluorooctenyl-*p*-xylylen)

Tabelle 49. Pyrolysebedingungen, Optik und Elementaranalyse von Poly(1H,2H-perfluorooctenyl-*p*-xylylen).

Probenname	$T_{\text{vap}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{p}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{dep}}/^\circ\text{C}$	Optik	Elementaranalyse	
					C/% (Theorie: 42.88)	H/% (Theorie: 2.02)
AB_P_136	120	500	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 1.00 g	43.03	1.87
AB_P_138	120	520	0	transparenter Film in gesamter Kammer, Einwaage 2.00 g	40.97	1.79

Tabelle 50. Differentialkalorimetrische und thermogravimetrische Analyse von Poly(1H,2H-perfluor-octenyl-*p*-xylylen).

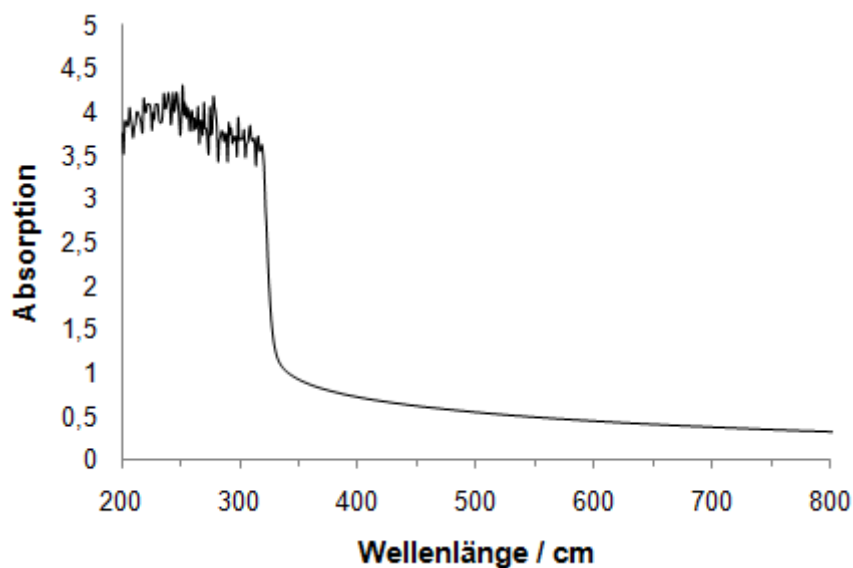
Probenname	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Restasche/%
AB_P_136	45	209	408	468	12
AB_P_138	45	187	394	462	14

Kontaktwinkel (AB_P_136): $105 \pm 4^{\circ}$.

IR (cm^{-1} , AB_P_136), ν = 2940 (w), 2867 (w), 1656 (w), 1350 (w), 1220 (s), 1126 (s), 1031 (m), 972 (m), 883 (m), 834 (m), 727 (m), 701 (m).

mechanische Messungen: E-Modul: 0.96 GPa ($\pm 8\%$), maximale Bruchdehnung: 32% ($\pm 114\%$), F_{max} : 26 MPa (9%), mittlere Probendicke: 36 μm ($\pm 25\%$) Probenanzahl: 14.

UV/Vis:

**Abbildung 131.** UV/Vis-Spektrum eines Poly(1H,2H-perfluor-octenyl-*p*-xylylen)-Films mit einer Schichtdicke von ca. 5 μm .

7.5.3.8 Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen)**Tabelle 51.** Herstellung von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen), TGA- und DSC-Daten.

Probe	T _{vap} /°C	T _p /°C	Polymer	T _{5%} /°C	T _{max} /°C	T _m /°C	T _g /°C
AB190110_P_63 ^a	140	500	teilweise transparenter, stabiler Film	452	483	161	22
AB04_P_78 ^b	120-130	500	trüber, stabiler Film	452	481	162	23
AB04_P_77 ^b	120-130	520	trüber, stabiler Film	439	481	159	24
AB04_P_79 ^b	120-130	540	trüber, stabiler Film	447	481	158	25
AB04_P_80 ^b	120-130	560	trüber, stabiler Film	439	480	154	25
AB04_P_81 ^b	120-130	580	trüber, stabiler Film	442	479	151	24
AB04_P_82 ^b	120-130	600	trüber, stabiler Film	440	480	144	24

^a 0.50 g Präkursoreinwaage, ^b 1.00 g Präkursoreinwaage.**Elementaranalyse:**

T _{vap} /°C	500	520	540	560	580	600
Probe	(AB_P_78)	(AB_P_77)	(AB_P_79)	(AB_P_80)	(AB_P_81)	(AB_P_82)
Theorie C/%	42.68					
gemessen	42.63	42.70	42.69	42.88	43.22	42.82
Theorie H/%	2.46					
gemessen	2.69	3.93	3.97	3.21	4.69	3.51

Abrollwinkel (AB_P_60 und AB_P_63): 5 µl kein Abrollen, Tropfen bleibt auch bei 90° am Film haften, 10 µl, 50±5°; 25 µl, 35±5°; 50 µl, 20±5°.

Kontaktwinkel:**Tabelle 52.** Kontaktwinkelmessungen von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen).

Probe	Pyrolysetemperatur/°C	Kontaktwinkel/°
AB190110_P_63	500	106 ± 5 (18 µl)
AB140110_P_60	550	106 ± 5 (19 µl)
AB_P_78, AB_P_80, AB_P_81 ^a	520, 540, 560	105 ± 5

^a Kontaktwinkel auf unbehandelten Filmen, senkrecht zum Monomerfluss, für Proben horizontal zum Monomerfluss 5-10° höhere Kontaktwinkel.

mechanische Messungen(AB_P_60): E-Modul: 0.19 GPa ($\pm 5\%$), maximale Bruchdehnung: 292% ($\pm 9\%$), F_{\max} : 21 MPa (9%), mittlere Probendicke: 186 μm ($\pm 37\%$) Probenanzahl: 10.

Tabelle 53. Mechanische Messungen von Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-*p*-xylylen).

Probenname	E-Modul/GPa	max. Bruchdehnung/%	F_{\max} /MPa	Anzahl
AB_P_78	0.12 ($\pm 25\%$)	24 ($\pm 63\%$)	18 ($\pm 33\%$)	7
AB_P_77	0.27 ($\pm 5\%$)	40 ($\pm 78\%$)	17 ($\pm 36\%$)	3
AB_P_80	0.15 ($\pm 25\%$)	183 ($\pm 55\%$)	17 ($\pm 37\%$)	6
AB_P_81	0.15 ($\pm 19\%$)	65 ($\pm 50\%$)	22 ($\pm 22\%$)	4

Antibakterielle Tests: Es wurden drei Filmproben (AB_P_77, AB_P_79, AB_P_81) mit einer Fläche von etwa 0.25 cm² in eine Lösung mit E. Coli bekannter Konzentration gegeben. Nach 15 min, 30 min, 60 min, 2 h, 3 h, 4 h und 5 h wurde eine Probe auf einer Agarplatte mit Soja Bullion Pepton als Nährlösung ausplattiert. Ebenso wurde nach den Tests der Film aus der Lösung genommen und auf eine Agarplatte abgestreift, diese Prozedur wurde nach je einmal Waschen in Pufferlösung wiederholt. Die Agarplatten wurden bei 37° für 24 h inkubiert und das Bakterienwachstum bewertet. Die Tests ergaben, dass für das Polymer keine antibakterielle Aktivität festzustellen war. Das Zählen von Kolonien war nicht möglich ($c > 10^8$ 1/ml). Die Oberfläche ist ebenfalls nicht bakterienabweisend, da das Spülen mit Pufferlösung die Bakterien nicht komplett von der Oberfläche entfernt.

SEM: raue Oberfläche der Filme, insbesondere bei horizontal abgeschiedenen Filmen (s. Abbildung 77).

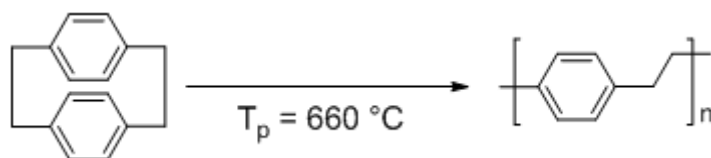
IR (cm⁻¹, AB_P_78): ν = 2943 (w), 2866 (w), 1501 (w), 1227 (s), 1188 (s), 1141 (s), 1070 (m), 830 (m), 727 (m), 727 (m), 696 (m), 652 (m)

mechanische Messungen: E-Modul: 0.19 GPa ($\pm 5\%$), maximale Bruchdehnung: 392% ($\pm 9\%$), F_{\max} : 21 MPa ($\pm 9\%$), mittlere Probendicke: 186 μm ($\pm 37\%$).

Löslichkeit (AB_P_78):

Lösungsmittel	Raumtemperatur	Raumtemperatur (1 Monat)	Rückfluss
Chloroform	-	-	Filmstruktur bleibt erhalten, leichte Quellung
Xylol	-	-	Filmstruktur bleibt erhalten, leichte Quellung
Pentafluorpropansäure	-	Filmstruktur bleibt erhalten, leichte Braunfärbung	Filmstruktur bleibt erhalten
Perfluorbutansäure	-	Filmstruktur bleibt erhalten, leichte Braunfärbung	Filmstruktur bleibt erhalten
Toluol	-	-	Filmstruktur bleibt erhalten, leicht trübe Lösung
Bromopentafluorbenzol	Quellung	teilweise gelöster Film	teilweise gelöster Film

Eine Unlöslichkeit für alle Bedingungen wurde gefunden für: Aceton, Ethanol, Wasser, DMSO, Dichlormethan, Cyclohexan, Hexan, MTBE, Cyclohexan, Hexafluor-2-propanol, Diethylether, Chlorbenzol, Tetrahydrofuran, Decalin, NMP Anisol, Octafluortoluol, 1H,1H,2H-Perfluoroceten, ,5-Bistrifluormethylbrombenzol und DMF.

7.5.4 Poly(*p*-xylylen)**Abbildung 132.** Herstellung von Parylene N via CVD.Probenname: AB_P_109**Pyrolysebedingungen:** $T_{\text{vap}} = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{dep}} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.**Optik:** transparenter Polymerfilm in gesamter Abscheidungskammer.**Ausbeute:** quant. Umsetzung.**IR (cm^{-1}):** $\nu = 3006\text{ (w)}$, 2939 (w) , 2921 (w) , 2851 (w) , 1508 (m) , 1447 (w) , 819 (s) .**TGA:** $T_{2\%} = 466\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{5\%} = 477\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{10\%} = 483\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{max}} = 496\text{ }^{\circ}\text{C}$.

DSC: T_g nicht festgestellt, $T_{m1} = 210\text{ °C}$, $T_{m2} = 234\text{ °C}$, $T_{m3} = 301\text{ °C}$.

Elementaranalyse: ber. 92.26% C, 7.74% H; gef. 92.03% C, 7.80% H.

WAXS: Reflexe bei 18 und 23° (s. Abbildung 64).

Kontaktwinkel: $85 \pm 2^\circ$.

7.5.5 Poly(chlor-*p*-xylylen)

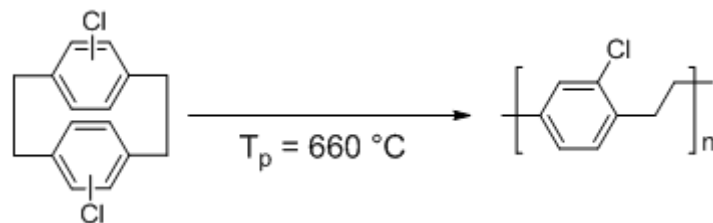


Abbildung 133. Herstellung von Parylene C via CVD.

Probenname: AB_P_108

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap}} = 100\text{ °C}$, $T_p = 660\text{ °C}$, $T_{\text{dep}} = 0\text{ °C}$.

Optik: transparenter Film in gesamter Abscheidungskammer.

Ausbeute: quant. Umsetzung.

IR (cm^{-1}): $\nu = 3020\text{ (w)}$, 2927 (w) , 2860 (w) , 1606 (w) , 1557 (w) , 1493 (m) , 1447 (m) , 1401 (m) , 1207 (w) , 1156 (w) , 1108 (w) , 1049 (s) , 875 (s) , 822 (s) , 687 (m) , 602 (m) .

TGA: $T_{2\%} = 464\text{ °C}$, $T_{5\%} = 475\text{ °C}$, $T_{10\%} = 483\text{ °C}$, $T_{\text{max}} = 497\text{ °C}$.

DSC: $T_g = 76\text{ °C}$, $T_m = 283\text{ °C}$.

Elementaranalyse: ber. 69.33% C, 5.09% H, 25.58% Cl; gef. 68.58% C, 5.10% H, 26.22% Cl.

WAXS: Reflex bei ca. 14 und 23° (s. Abbildung 64).

Kontaktwinkel: $90 \pm 5^\circ$.

7.5.6 Gradientencopolymere aus monofunktionalisierten Präkursoren

Probenname: AB_P_165

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap.}} = 105^\circ\text{C}$, $T_p = 580^\circ\text{C}$, $p = 3.4 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Optik: durchgängig transparenter Film

Reinigung des Films: 12 h mit Aceton extrahiert.

Ausbeute: quantitativ, geringe Präkursorrückstände in Verdampfungskammer.

TGA:

Tabelle 54. Detaillierte Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse des Gradientencopolymers aus 4-Trifluoracetyl[2.2]paracyclophan.

Probe	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	Rückstand/%	maximale Abbaurrate/ $^\circ\text{C}$
AB_P_165_1	401	48	428
AB_P_165_2	410	49	431
AB_P_165_3	412	50	433
AB_P_165_4	414	49	433
AB_P_165_5	421	48	444
AB_P_165_6	425	47	447
AB_P_165_7	430	43	461
AB_P_165_8	440	37	472
AB_P_165_9	453	34	481
AB_P_165_10	465	32	490
AB_P_165_11	475	28	495
AB_P_165_12	481	15	496

IR (cm^{-1} , AB_P_165_1): $\nu = 3024$ (w), 2923 (w), 2855 (w), 1712 (m), 1195 (m), 1136 (s), 973 (m), 841 (w), 733 (w), 675 (w).

IR (cm^{-1} , AB_P_165_12): $\nu = 3006$ (w), 2921 (w), 2854 (w), 1898 (w), 1714 (m), 1508 (m), 1447 (w), 1415 (w), 1199 (s), 1143 (s), 819 (s).

DSC: Werte s. Diskussion.

Elementaranalyse: Werte s. Diskussion.

7.5.7 Vernetzungsreaktionen mit vinylischen [2.2]Paracyclophanen

Probennamen: AB150709_P_11

Einwaage: je 0.125 g 4,12-(2-Carbmethoxyethenyl)[2.2]paracyclophan und 4,12-Di(pentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan.

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{p}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{dep}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 2.8\text{-}3.9 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$.

Optik: Opaker Film bevorzugt im vorderen Teil der Kammer; nach Lagerung für einem Monat Gelbfärbung des Films; mit Chloroform extrahierter Film bleibt farblos.

Reinigung des Films: Extraktion des Films mit Chloroform.

Ausbeute: 98% nach Abscheidung, nach Aufreinigung noch 54% Rückstand, Filmstruktur bleibt erhalten.

IR (cm^{-1}): $\nu = 3011\text{ (w)}$, 2925 (w) , 2857 (w) , 1505 (w) , 1493 (w) , 988 (m) , 903 (m) , 819 (s) .

TGA: abgeschiedener Film: Rückstand: 8%, $T_{5\%} = 206\text{ }^{\circ}\text{C}$, zwei Abbaustufen $T_{1,\text{max}} = 267\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{2,\text{max}} = 482\text{ }^{\circ}\text{C}$; extrahierter Film, Rückstand: 8%, $T_{5\%} = 445\text{ }^{\circ}\text{C}$, eine Abbaustufe $T_{\text{max}} = 484\text{ }^{\circ}\text{C}$.

DSC: keine Glasübergangs- oder Schmelztemperaturen messbar.

Probennamen: AB160709_P_12

Einwaage: je 0.30 g 4,12-Divinyl[2.2]paracyclophan und 4,12-Di(pentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan.

Pyrolysebedingungen: $T_{\text{vap}} = 150\text{ bis }235\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{p}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{dep}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 2.6\text{-}2.7 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$.

Optik: Trüber Film, Abscheidung besonders zu Beginn der Kammer.

Reinigung des Films: Extraktion des Films mit Chloroform.

Ausbeute: 97% nach Abscheidung, nach Extraktion 64% Rückstand.

IR (cm^{-1}): $\nu = 3007$ (w), 2943 (w), 2859 (w), 1712 (s), 1632 (m), 1489 (w), 1435 (m), 1312 (m), 1223 (m), 1167 (s), 1030 (m), 978 (m), 830 (m).

TGA: extrahierter Film, Rückstand: 15%, $T_{5\%} = 422$ °C, eine Abbaustufe $T_{\text{max}} = 478$ °C.

DSC: keine Glasübergangs- oder Schmelztemperaturen messbar.

7.6 Synthesen der [2.2]Paracyclophane

7.6.1 Herstellung von 4,12-Dipentamethyldisiloxanylethyl[2.2]paracyclophan

Diese Synthese wurde bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben.^[1] Lediglich die Aufarbeitung wurde modifiziert. Hierbei wurde das im Produkt enthaltene Propylencarbonat durch Einsatz eines Wasserabscheiders abgetrennt. Die säulenchromatographische Aufreinigung erfolgte mit einem Gemisch aus Diethylether zu Hexan von 1:10. Das Produkt hat einen R_f -Wert von 0.67. Die Synthese von 4,13-Dipentamethyldisiloxanylethyl[2.2]paracyclophan ist wie für 4,12-Dipentamethyldisiloxanylethyl[2.2]paracyclophan beschrieben.

4,12-Di(pentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan

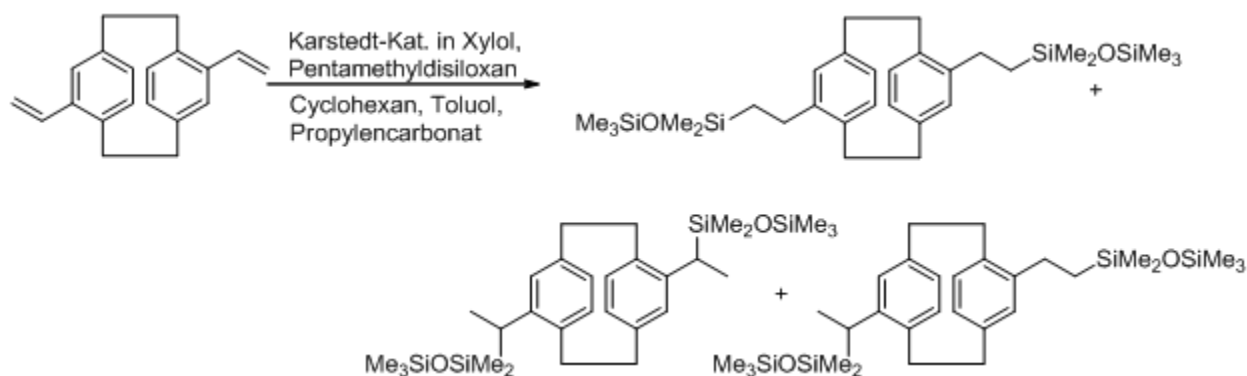


Abbildung 134. Synthese von 4,12-Di(pentamethyldisiloxanylethyl)[2.2]paracyclophan.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.59-6.56 (m, 0.8H), 6.49-6.44 (m, 1H), 6.37-6.24 (m, 2.2 H), 6.17-6.07 (m, 2H), 3.42-3.27 (m, 2H), 3.09-2.93 (m, 4.1H), 2.83-2.59 (m, 3.4H), 2.39-2.25 (m, 2H), 1.43-1.40 (m, 2.0 H), 0.77-0.64 (m, 2.5 H), 0.17-(-0.15) (m, 30H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 144.4, 142.4, 139.7, 139.3, 139.1, 138.9, 136.7, 136.7, 136.5, 133.8, 133.7, 133.7, 133.6, 133.5, 133.4, 133.0, 129.6, 129.1, 127.6, 127.6, 126.3, 126.2, 124.9, 34.0, 34.0, 33.9, 33.6, 33.5, 32.9, 27.8, 27.8, 27.0, 19.1, 19.0, 12.5, 12.4, 2.1, 1.8, 0.3, 0.3, -1.6, -1.9.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.12, 7.10, 5.60.

MS (EI, m/e): M^+ = 557, 263 ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{C}_8\text{H}_7^+$), 147 ($\text{Me}_3\text{SiOMe}_2^+$), 133 ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$).

Schmelzpunkt: 42 °C.

IR (cm⁻¹): ν = 2951 (m), 2901 (w), 2857 (w), 1589 (w), 1438 (w), 1408 (w), 1251 (s), 1173 (w), 1048 (s), 867 (w), 833 (s), 802 (s), 779 (s), 752 (m), 684 (m).

Elementaranalyse: ber. für C₃₀H₅₂Si₄O₂: C, 64.68%; H, 9.41%; Si, 20.17; gef.: C, 64.45%; H, 9.46%; Si, 20.57.

4,13-Dipentamethyldisiloxanylethyl[2.2]paracyclophan

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.63-6.55 (m, 1H), 6.50-6.42 (m, 1H), 6.37-6.31 (m, 1H), 6.26-6.21 (m, 2H), 6.16 (bs, 1H), 3.41-3.25 (m, 2H), 3.12-2.76 (m, 6H), 2.71-2.58 (m, 1H), 2.40-2.26 (m, 2H), 1.44-1.43 (m, 3H), 0.78-0.70 (m, 2H), 0.16-0.15 (m, 15.2H), -0.0-(-0.01) (m, 8.6H), -0.10-(-0.15) (m, 6.1H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.7, 144.3, 142.6, 142.1, 139.6, 139.5, 139.0, 137.0, 136.8, 136.8, 136.6, 133.5, 133.4, 131.8, 131.7, 130.0, 129.8, 129.8, 129.6, 129.6, 129.4, 128.5, 128.4, 35.3, 35.1, 34.9, 34.7, 33.3, 33.1, 32.2, 32.0, 27.4, 24.4, 26.9, 26.6, 19.0, 18.9, 12.3, 2.0, 1.8, 0.3, 0.3, -1.7, -1.7, -1.8.

Elementaranalyse: ber. für C₃₀H₅₂Si₄O₂: C, 64.68%; H, 9.41%; Si, 20.17; gef.: C, 64.69%; H, 9.43%; Si, 16.77 (Lachgasmessung).

7.6.2 Herstellung von 4,12-Di(*n*-alkyl)[2.2]paracyclophanen

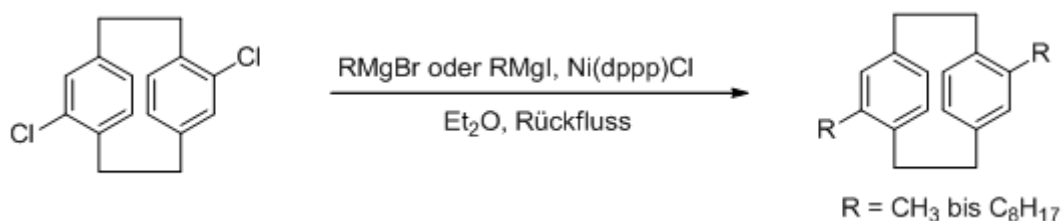


Abbildung 135. Synthese von 4,12-Di(*n*-alkyl)[2.2]paracyclophanen.

5.0 eq Magnesiumspäne wurden unter Argon gerührt, um die Oberfläche zu aktivieren. Anschließend wurde Diethylether hinzugegeben. Zur Herstellung des Grignard-Reagenzes wurden bei 0 °C tropfenweise 5 eq des Alkylbromids (Methyliodid im Falle von 4,12-Dimethyl[2.2]paracyclophan) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde eine weitere Stunde bei Raum-

temperatur gerührt. Die verbliebenen Magnesiumspäne wurden abfiltriert, und die klare braun-grüne Lösung wurde tropfenweise zu einer Suspension aus 1.0 eq 4,12-Dichlor[2.2]paracyclophan, 5 mol% [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]nickel(II)chlorid und Diethylether bei 0 °C gegeben. Anschließend wurde unter Rückfluss erhitzt (1 bis 2 Tage). Nach Beendigung der Reaktion wurde mit zweimolarer Salzsäurelösung gequenchet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid- und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol (propyl- bis octyl-substituiertes Produkt) oder Methanol (methyl- und ethyl-substituiertes Produkt) umkristallisiert. Man erhält einen farblosen kristallinen Feststoff. Die analytischen Daten der Präkursoren sind in Tabelle 55 und Tabelle 56 zusammengefasst. Die Synthese der Präkursoren erfolgte im Multigramm Maßstab (5-50 g).

Tabelle 55. IR- und NMR-spektroskopische Daten der 4,12-Di(*n*-alkyl)[2.2]paracyclophane.

Nr.	¹ H-NMR δ/ppm	¹³ C-NMR δ/ppm	IR ν/cm ⁻¹
1	7.04 (dd, J = 1.7, 6.8 Hz, 2H), 6.45 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 6.29 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 3.56-3.48 (m, 2H), 3.19-3.10 (m, 2H), 3.01-2.92 (m, 2H), 2.82-2.73 (m, 2H)	141.1, 136.7, 135.3, 134.2, 127.6, 33.2, 32.9	3049 (w), 3020 (w), 2935 (m), 2893 (w), 2855 (w), 1585 (m), 1542 (m), 1477 (s), 1435 (w), 1393 (s), 1308 (w), 1238 (w), 1192 (m), 1107 (m), 1037 (s), 908 (s), 861 (s), 837 (s), 768 (w), 706 (s), 674 (s), 655 (s)
2a	6.73-6.70 (m, 2H), 6.32-6.29 (m, 2H), 6.11 (bs, 2H), 3.37-3.24 (m, 2H), 3.03-2.99 (m, 4H), 2.82-2.72 (m, 2H), 2.15 (s, 6H)	139.1, 137.9, 137.0, 135.4, 133.0, 125.5, 33.3, 32.9, 20.4	3017 (w), 2949 (m), 2925 (s), 2896 (m), 2852 (s), 1594 (w), 1491 (m), 1453 (m), 1435 (m), 1407 (m), 1371 (s), 1249 (w), 1208 (w), 1142 (w), 1096 (w), 1022 (w), 974 (w), 948 (w), 930 (w), 899 (s), 841 (m), 841 (s), 775 (s), 713 (s), 713 (s), 656 (s)
2b	6.61-6.58 (m, 2H), 6.32-6.30 (m, 2H), 6.12 (bs, 2H), 3.38-3.29 (m, 2H), 3.07-2.96 (m, 4H), 2.82-2.71 (m, 2H), 2.65-2.56 (m, 2H), 2.33-2.23 (m, 2H), 1.49-1.39 (m, 4H), 1.35-1.24 (m, 16H), 0.92-0.88 (m, 6H)	143.4, 139.4, 137.0, 133.4, 126.3, 33.6, 32.8, 27.2, 14.3	3021 (w), 2956 (s), 2923 (s), 2880 (m), 2851 (s), 1883 (w), 1589 (m), 1559 (w), 1487 (s), 1447 (s), 1412 (m), 1372 (w), 1254 (w), 1205 (w), 1142 (w), 1096 (w), 1061 (s), 988 (w), 921 (m), 897 (m), 879 (m), 847 (m), 779 (s), 710 (s), 656 (s)
2c	6.65-6.61 (m, 2H), 6.36-6.32 (m, 2H), 6.15 (bs, 2H), 3.42-3.32 (m, 2H), 3.10-2.98 (m, 4H), 2.85-2.73 (m, 2H), 2.69-2.57 (m, 2H), 2.35-2.23 (m, 2H), 1.58-1.43 (m, 4H), 0.98-0.91 (m, 6H)	142.1, 139.2, 137.2, 134.6, 133.5, 126.6, 36.8, 33.7, 33.0, 23.7, 14.1	3028 (w), 2954 (s), 2928 (s), 2860 (s), 1894 (w), 1594 (m), 1488 (m), 1447 (m), 1413 (m), 1372 (m), 1242 (w), 1207 (w), 1142 (w), 1094 (w), 942 (w), 899 (m), 871 (s), 784 (m), 745 (m), 714 (s), 659 (s)
2d	6.59 (dd, J = 7.9 Hz, 1.8 Hz), 6.31 (d, J = 7.4 Hz), 6.11 (d, J = 1.8 Hz), 3.38-3.29 (m, 2H), 3.06-2.93 (m, 2H)	142.3, 139.2, 137.2, 134.5, 133.6, 126.5	3033 (w), 3002 (w), 2953 (s), 2927 (s), 2899 (s), 2862 (s), 2827 (w), 1593 (m), 1485 (m), 1463 (m), 1438 (m), 1411 (m),

Nr.	¹ H-NMR δ/ppm	¹³ C-NMR δ/ppm	IR ν/cm ⁻¹
	4H), 2.81-2.71 (m, 2H), 2.65-2.56 (m, 2H), 2.33-2.23 (m, 2H), 1.50-1.25 (m, 8H), 0.93-0.89 (m, 6H)	34.4, 33.7, 33.0, 32.8, 22.7, 14.0	1373 (w), 1247 (m), 1207 (m), 1134 (w), 1108 (m), 1055 (w), 988 (w), 933 (m), 891 (m), 870 (s), 846 (m), 783 (m), 846 (m), 783 (m), 741 (m), 707 (s), 660 (s)
2e	6.60-5.57 (m, 2 H), 6.32-6.29 (m, 2H), 6.11 (bs, 2 H), 3.38-3.30 (m, 2 H), 3.06-2.93 (m, 4H), 2.81-2.71 (m, 2H), 2.65-2.56 (m, 2H), 2.32-2.22 (m, 2H), 1.52-1.39 (m, 4H), 1.36-1.22 (m, 8H), 0.91-0.86 (m, 6H).	142.3, 139.2, 137.2, 134.5, 133.5, 126.5, 34.7, 33.7, 33.0, 31.9, 30.3, 22.7, 14.0	3005 (w), 2950 (s), 2951 (s), 2854 (s), 1593 (w), 1488 (w), 1462 (m), 1436 (w), 1412 (w), 1369 (w), 1296 (w), 1258 (w), 1210 (w), 1142 (w), 1103 (w), 1020 (w), 935 (w), 899 (m), 877 (m), 853 (w), 799 (m), 780 (m), 728 (w), 717 (m), 661 (m).
2f	6.58 (dd, J = 8.1, 2.2 Hz, 2H), 6.30 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 6.10 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 3.37-3.28 (m, 2H), 3.06-2.95 (m, 4H), 2.80-2.70 (m, 2H), 2.65-2.55 (m, 2H), 2.31-2.22 (m, 2H), 1.45-1.38 (m, 4H), 1.29-1.28 (m, 12H), 0.91-0.86 (m, 6H).	142.3, 139.2, 137.1, 134.5, 133.6, 126.5, 34.7, 33.6, 33.0, 31.8, 30.5, 29.4, 22.6, 14.1	3003 (w), 2950 (s), 2922 8 (s), 2852 (s), 1594 (w), 1488 (w), 1463 (m), 1437 (w), 1413 (w), 1373 (w), 1301 (w), 1301 (w), 1249 (w), 1208 (w), 1142 (w), 981 (w), 930 (w), 891 (m), 880 (m), 854(m), 780 (m), 721 (m), 661 (m).
2g	6.61-6.58 (m, 2H), 6.32-6.30 (m, 2H), 6.11 (bs, 2H), 3.38-3.29 (m, 2H), 3.07-2.96 (m, 4H), 2.82-2.71 (m, 2H), 2.65-2.56 (m, 2H), 2.33-2.23 (m, 2H), 1.49-1.39 (m, 4H), 1.35-1.24 (m, 16H), 0.92-0.88 (m, 6H).	142.3, 139.2, 137.1, 134.5, 133.6, 126.5, 34.7, 33.7, 33.0, 31.9, 30.6, 29.7, 29.2, 22.6, 14.1	3031(w), 3004 (w), 2924 (s), 2855 (s), 1856 (w), 1593 (w), 1562 (w), 1484 (m), 1463 (m), 1434 (m), 1411 (m), 1366 (w), 1306 (w), 1245 (w), 1200 (w), 1139 (w), 1046 (w), 918 (m), 890 (m), 873 (m), 849 (m), 779 (s), 725 (s), 706 (s), 681 (m), 663 (s).
2h	6.62-6.60 (m, 2H), 6.34-6.31 (m, 2H), 6.13 (bs, 2H), 3.39-3.31 (m, 2H), 3.05-3.00 (m, 4H), 2.84-2.73 (m, 2H), 2.68-2.58 (m, 2H), 2.34-2.25 (m, 2H), 1.49-1.43 (m, 4H), 1.35-1.28 (m, 20H), 0.94-0.90 (m, 6H).	142.3, 139.2, 137.1, 134.5, 133.5, 126.5, 34.7, 33.7, 33.0, 31.9, 30.6, 29.7, 29.6, 29.3, 22.7, 14.1	3010 (w), 2950 (s), 2923 (s), 2849 (s), 1594 (w), 1484 (w), 1463 (m), 1435 (w), 1411 (w), 1372 (w), 1300 (w), 1247 (w), 1200 (w), 1121 (w), 1089 (w), 1015 (w), 892 (m), 877 (m), 860 (w), 777 (m), 724 (m), 707 (m), 662 (m).

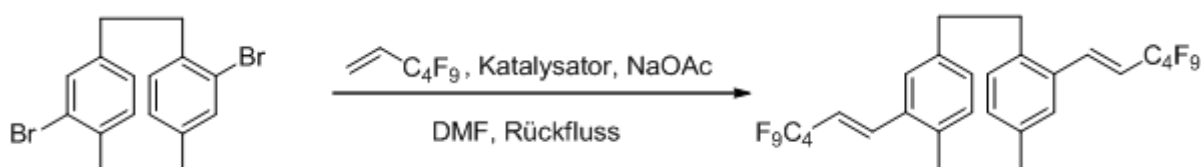
1 4,12-Dichlor[2.2]paracyclophan, **2a** 4,12-Dimethyl[2.2]paracyclophan, **2b** 4,12-Diethyl[2.2]paracyclophan, **2c** 4,12-Di(*n*-propyl)[2.2]paracyclophan, **2d** 4,12-Di(*n*-butyl)[2.2]paracyclophan, **2e** 4,12-Di(*n*-pentyl)[2.2]paracyclophan, **2f** 4,12-Di(*n*-hexyl)[2.2]paracyclophan, **2g** 4,12-Di(*n*-heptyl)[2.2]paracyclophan, **2h** 4,12-Di(*n*-octyl)[2.2]paracyclophan.

Tabelle 56. Analytische Daten der 4,12-Di(*n*-alkyl[2.2]paracyclophane (Ergebnissen der Elementaranalyse, Ausbeuten und Schmelzpunkte.

Summenformel	Ausbeute/ %	Elementaranalyse ber. (gef.)		$T_m^a/$ °C
		C/%	H/%	
$C_{18}H_{20}$	78 ^b	91.47 (91.20)	8.53 (8.58)	176 ^{c, e}
$C_{20}H_{24}$	83 ^b	90.85 (90.44)	9.15 (9.21)	155 ^f
$C_{22}H_{28}$	86 ^b	90.35 (90.13)	9.65 (9.91)	147
$C_{24}H_{32}$	88 ^b	89.94 (89.70)	10.06 (10.07)	85
$C_{26}H_{36}$	77 ^a , 89 ^b	89.59 (88.89)	10.41 (10.40)	82
$C_{28}H_{40}$	35 ^a	89.29 (89.21)	10.71 (10.72)	67
$C_{30}H_{44}$	43 ^a	89.04 (88.69)	10.96 (10.95)	65
$C_{32}H_{48}$	73 ^a	88.82 (88.32)	11.18 (11.08)	61

^a mit Hilfe von DSC festgestellt, Heizrate: 10 K·min⁻¹ für propyl bis octyl, 20 K·min⁻¹ für methyl und ethyl ^b Katalysator von Aldrich führte zu geringen Mengen an monosubstituiertem [2.2]Paracyclophan (4-5%), ^c Festgestellt mit Hilfe eines Kofler Heiztisches, da bei 150 °C die Sublimation beginnt, ^d Literaturwert: 182-183 °C, ^e Literaturwert: 152-153 °C, ^f Katalysator von VWR führte oft zu hohen Anteilen an monosubstituiertem [2.2]Paracyclophan

7.6.3 Herstellung von 4,12-Di(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl)[2.2]paracyclophan

**Abbildung 136.** Synthese 4,12-Di(1H,2H-perfluorhexenyl)[2.2]paracyclophan.

27.46 g (0.075 mol) 4,12-Dibrom[2.2]paracyclophan, 15.97 g (0.19 mol) Natriumacetat und 3.09 g (4.4mol%) Herrmann-Beller Katalysator wurden in 500 ml DMF suspendiert. Es wurde drei Mal entgast. Anschließend wurden 31.8 ml (0.19 mol) 1H,1H,2H-Perfluor-1-hexen zugegeben. Es wurde für 65 Stunden bei 130 °C unter Schutzgas gerührt. Während der Aufheizphase wurde mehrere Male kurz der Stickstoffhahn geöffnet, um den Druck zu reduzieren. Die orange Reaktionslösung färbte sich im Verlauf der Reaktion langsam schwarz. Die GC-Analyse der Mischung ergab eine Mischung von 80% Produkt und 20% monosubstituierter Spezies. Nach dem Abkühlen wurde 1 L Diethylether zugegeben, und Natriumacetat wurde abfiltriert. Die organische Phase wurde ein Mal mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit

Diethylether (500 ml) extrahiert. Anschließend wurden die vereinten organischen Phasen drei Mal mit gesättigter Natriumchlorid und ein Mal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 59.47 g eines braun-schwarzen Öls erhalten. Dieses wurde mit 50.00 g Kieselgel gemischt und es wurde mehrere Male mit Hexan bei 70 °C extrahiert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. 45.39 g Rohprodukt wurden isoliert. Nach Umkristallisation in Methanol wurden 26.36 g (50%) eines kristallinen farblosen Feststoffes erhalten.

Schmelzpunkt: 100 °C.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 139.8, 139.7, 137.5 (t, J = 9.5 Hz), 133.9, 133.8, 131.7, 131.1, 119.4, 119.0, 118.5, 115.6, 114.9 (t, J = 23.1 Hz), 34.3, 33.0.

^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.28-7.22 (m, 1H), 6.66-6.60 (m, 2H), 6.44-6.41 (m, 1H), 6.08-5.94 (m, 1H), 3.58-3.44 (m, 1H), 3.20-3.09 (m, 1H), 3.02-2.90 (m, 2H).

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -80.94-(-81.97) (m, 3F), -109.69-(-112.05) (m, 2F), -123.81-(-123.97) (m, 2F), -125.59-(-125.67) (m, 2F).

IR (cm^{-1}): ν = 2944 (w), 1652 (w), 1354 (w), 1233 (s), 1280 (s), 1170 (s), 1123 (s), 1097 (m), 1054 (m), 972 (m), 886 (s), 845 (m), 721 (m), 694 (m).

Elementaranalyse: 48.41% C, 2.58% H (Theorie: 48.29% C, 2.61% H).

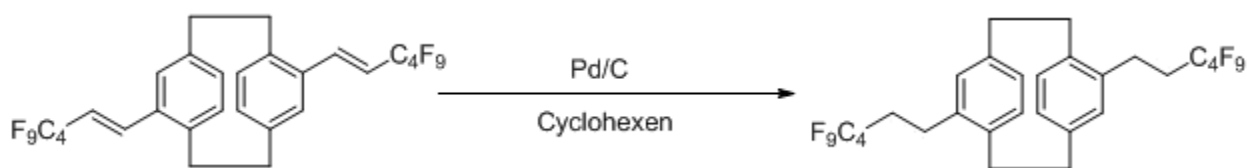


Abbildung 137. Synthese von 4,12-Di(1H,1H,2H,2H-perfluorhexyl)[2.2]paracyclophan.

17.72 g (25.4 mmol) 4,12-Di(1H,2H-perfluorhexenyl)[2.2]paracyclophan wurden in 500 ml Cyclohexen mit 5.98 g Palladium auf Kohle (getrocknet bei 130 °C im Hochvakuum) gelöst. Die Mischung wurde unter Rückfluss 5 Tage gerührt, der Umsatz wurde mittels GC kontrolliert. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und der Katalysator durch Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Nach Umkristallisation in Ethanol wurden 17.50 g (98%) eines kristallinen farblosen Feststoffs erhalten.

Schmelzpunkt: 135 °C.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 139.8, 138.8, 137.2, 134.36, 134.2, 127.6, 33.6, 32.7, 32.0 (t, J = 21.9 Hz), 25.0 (t, J = 4.2 Hz).

^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.65 (dd, J =7.8 Hz, J = 1.6 Hz, 2H), 6.38 (d, J =7.8 Hz, 2H), 6.15 (d, J = 1.6 Hz, 2 H), 3.34-3.25 (m, 2 H), 3.14-2.98 (m, 4H), 2.94-2.79 (m, 4H), 2.62-2.51 (m, 2H), 2.24-2.07 (m, 4 H).

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -80.98-(-81.03) (m, 3F), -114.98-(-115.09) (m, 2F), -124.38-(-124.49), 125.96-(-126.07) (m, 2F).

IR (cm^{-1}): ν = 2961 (w), 2948 (w), 1534 (w), 1217 (s), 1166 (m), 1126 (s), 1072 (m), 1003 (m), 881 (m), 847 (m), 713 (s).

Elementaranalyse: 48.02% C, 3.12% H (Theorie: 48.01% C, 3.17% H).

7.6.4 Herstellung von 4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan

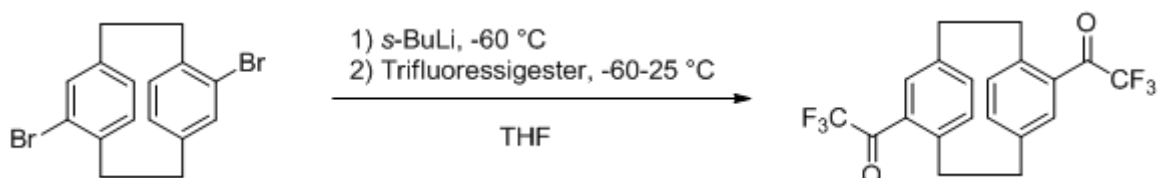


Abbildung 138. Synthese von 4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan.

Die Herstellung von 4,12-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan erfolgt wie für 4,13-Di(2,2,2-trifluorethyl)[2.2]paracyclophan im ersten Schritt angegeben. Wichtig in beiden Reaktionen ist der Überschuss von 5 eq an *s*-Butyllithium, da sonst die Reaktion unvollständig abläuft.

Rohprodukt: 18.26 g; **Ausbeute:** 14.93 g (99-97%ig, 83%).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 181.8 (q, J = 33.7 Hz), 144.7, 140.4, 136.6, 136.1, 134.2 (q, J = 3.7 Hz), 130.4, 116.3 (q, J = 292.8 Hz), 35.1, 34.0.

^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.15-7.12 (m, 1H), 6.80-6.77 (m, 1H), 6.54-6.51 (m, 1H), 3.95-3.86 (m, 1H), 3.40-3.20 (m, 2H), 3.03-2.94 (m, 1H).

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -70.94 (3F)

IR (cm^{-1}): ν = 2943 (w), 2865 (w), 1697 (s), 1440 (w), 1184 (s), 1128 (s), 1103 (s), 973 (s), 842 (m), 709 (s), 660 (m), 633 (m).

Elementaranalyse: 60.02% C, 3.46% H (Theorie 60.01% C, 3.53% H)

7.6.5 Herstellung von 4,13-Di(2,2,2-trifluorethyl)[2.2]paracyclophan

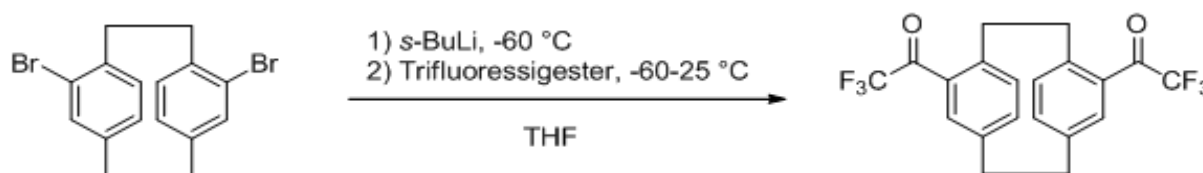


Abbildung 139. Synthese von 4,13-Di(trifluoracetyl)[2.2]paracyclophan.

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 16.40 g (44.8 mmol, 1 eq) 4,13-Dibrom[2.2]paracyclophan in 50 ml THF gelöst. Anschließend wurde auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 15.7 ml s -Butyllithium (1.4 M, 224.0 mmol, 5.0 eq) hinzu getropft. Die Lösung färbte sich olivgrün. Nach der Zugabe wurde für weitere 30 min gerührt und der Umsatz mit Hilfe von GC überprüft. Zu 31.83 g (26.65 ml, 224.0 mmol, 5 eq) auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlten Trifluoressigsäureester wurde über eine Kanüle die olivgrüne, leicht trübe Reaktionslösung zugegeben. Es entsteht eine orange Lösung. Diese wurde für 15 h gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Mit 15%iger Salzsäurelösung wurde überschüssiges s -Butyllithium vernichtet. Anschließend wurde die organische Phase zwei Mal mit gesättigter Natriumchlorid- und einmal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt (19.42 g) wurde aus Methanol umkristallisiert. Es konnten 12.63 g (97-99%ig, 63% d. Th.) eines farblosen kristallinen Feststoffs isoliert werden.

Schmelzpunkt: $118\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 181.4 (q, $J = 33.8\text{ Hz}$), 145.7, 140.1, 138.3, 134.6, 133.8 (q, $J = 3.5\text{ Hz}$), 130.6, 116.4 (q, $J = 292.1\text{ Hz}$), 35.2, 34.5.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.15-7.14 (m, 1H), 6.67-6.66 (m, 2H), 3.96-3.86 (m, 1H), 3.34-3.04 (m, 3H).

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -70.82 (3F).

IR (cm^{-1}): ν = 2939 (w), 2859 (w), 1695 (s), 1548 (m), 1185 (s), 1167 (s), 1131 (s), 1100 (m), 973 (s), 850 (m), 683 (m).

Elementaranalyse: 60.01% C, 3.42% H (Theorie: 60.01% C, 3.53% H).

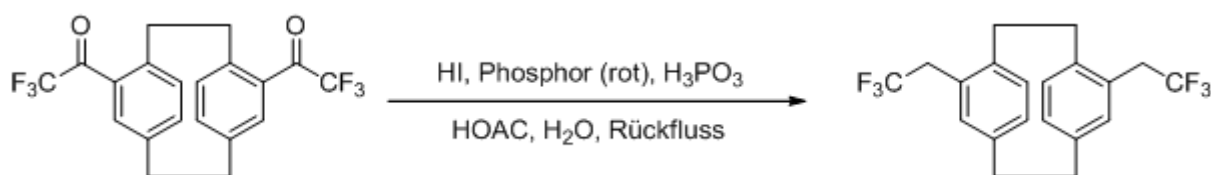


Abbildung 140. Synthese von 4,13-Di(2,2,2-trifluorethyl)[2.2]paracyclophan.

Zu einer Mischung aus 6 ml Iodwasserstoffsäure, 50 ml Essigsäure, 6 ml Hypophosphorsäure und 5.50 g rotem Phosphor wurden 2.34 g (5.8 mmol) 4,12-Di(trifluoroacetyl)[2.2]paracyclophan, gelöst in 30 ml Essigsäure, gegeben. Es wurde für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt, die Reaktionskontrolle erfolgte mit Hilfe von GC.

Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit 200 ml Dichlormethan verdünnt, der rote Phosphor durch Filtration abgetrennt und drei Mal mit Dichlormethan gewaschen. Die organische Phase wurde drei Mal mit gesättigter Natriumchloridlösung und drei Mal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Mit Magnesiumsulfat wurde getrocknet, und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 2.05 g eines grauen Feststoffes erhalten. Dieser wurde aus Methanol umkristallisiert und anschließend durch Sublimation gereinigt. Es wurden 1.75 g (80%) eines farblosen kristallinen Feststoffes isoliert.

Schmelzpunkt: 124 °C

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.1, 138.6, 137.1, 132.1, 130.9, 130.1, 125.8 (q, J = 277.2 Hz), 38.4 (q, J = 29.7 Hz), 34.5, 32.2.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.60 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 6.47 (dd, 1H, J = 1.9 Hz, 7.9 Hz), 6.24 (s, 1H), 3.47-3.29 (m, 2H), 3.15-2.98 (m, 3H), 2.96-2.82 (m, 1H)

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -65.04 (3F)

IR (cm⁻¹): ν = 2955 (w); 2930 (w), 2893 (w), 1357 (m), 1249 (s), 1131 (s), 1064 (s), 907 (w), 879 (w), 829 (w), 772 (w), 722 (w), 667 (w), 642 (m) 611 (m).

Elementaranalyse: gef. 64.48% C, 4.92% H, ber. 64.51% C, 4.87% H

8 Literaturverzeichnis

- [1] Anna K. Bier, Philipps-Universität Marburg, Marburg, **2008**.
- [2] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 3027-3039.
- [3] M. Szwarc, *Nature* **1947**, *160*, 403.
- [4] M. Szwarc, *Discuss. Farad. Soc.* **1947**, *2*, 46-49.
- [5] Specialty Coating Systems, <http://www.scscoatings.com/library/index.aspx>, **08.06.2011**.
- [6] D. J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691-5704.
- [7] *Plasma Parylene Systems GmbH*, <http://www.plasmaparylene.de/Technologie-html.html>, **25.03.2011**.
- [8] M. Gazicki-Lipman, *J. Vac. Soc. Jap.* **2007**, *50*, 601-608.
- [9] Kisco Conformal Coating, LLC, <http://www.kiscoparylene.com>, **18.05.2011**.
- [10] Specialty Coating Systems, http://www.scscoatings.com/parylene_knowledge/specifications.aspx, **25.03.2011**.
- [11] L. Wolgemuth, *Buisnessbriefing, Medical Manufacturing and Technology* **2002**, 1-4.
- [12] T. E. Nowlin, D. F. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 1619-1632.
- [13] M. Herrera-Alonso, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2004**, *20*, 9184-9189.
- [14] V. Santucci, M. Santucci, F. Francis, S. Francis, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 1675-1681.
- [15] A. Greiner, S. Mang, O. Schäfer, P. Simon, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 1-15.
- [16] H. G. Gilch, Wheelwright W. L., *J. Polym. Sci., Part A-1* **1966**, *4*, 1337-1349.
- [17] W. F. Gorham, U. S. Patent 3342754, **1967**.
- [18] A. Greiner, *The Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 9, Ed. J. C. Salamone, CRC Press, New York, **1996**, 7171-7180.
- [19] J. Lahann, D. Klee, H. Thelen, H. Bienert, D. Vorwerk, H. Höcker, *J. Mat. Sci. Med.* **1999**, *10*, 443-448.
- [20] Y. L. G. Yeh, William F., *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2366-2370.
- [21] J. J. Senkevich, B. W. Woods, J. J. McMahon, P. I. Wang, *Chem. Vap. Dep.* **2007**, *13*, 55-59.
- [22] D. Lexén, Chalmers University of Technology, Göteborg **2010**.
- [23] Y. Elkasabi, J. Lahann, *Macromol. Rap. Comm.* **2009**, *30*, 57-63.
- [24] S. Kubo, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.* **1972**, *10*, 1949-1966.
- [25] M. Gazicki, W. J. James, H. K. Yasuda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1985**, *23*, 639-645.
- [26] H. Nandivada, H.-Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3438-3441.
- [27] W. F. Beach, *Xylylene Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd Ed., **1998**.

- [28] W. F. Beach, *Xylylene Polymers*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology **2000**.
- [29] J.-P. Lindner, C. Röben, A. Studer, M. Stasiak, R. Ronge, A. Greiner, H.-J. Wendorff, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9035-9038.
- [30] H. Nandivada, H.-Y. Chen, L. Bondarenko, J. Lahann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3360-3363.
- [31] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847-5863.
- [32] P. Simon, S. Mang, A. Hasenhindl, W. Gronski, A. Greiner, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8775-8780.
- [33] K. M. Vaeth, K. F. Jensen, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6789-6793; N. D. Nghia, N. T. Tung, *Adv. Nat. Sci.* **2006**, *7*, 107-119; J. J. Senkevich, *Chem. Vap. Dep.* **2011**, *17*, 1-4.
- [34] H. G. Gilch, *J. Polym. Sci., Part A-1* **1966**, *4*, 1351-1357; J. Thiele, H. Balhorn, *Ber. deut. chem. Ges.* **1904**, *37*, 1463-1470.
- [35] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1428-1435.
- [36] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart **1990**.
- [37] M. Szwarc, *Polym. Engin. Sci.* **1976**, *16*, 473-479.
- [38] K. Smalara, A. Gieldon, M. Bobrowski, J. Rybicki, C. Czaplewski, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4296-4303.
- [39] C. A. Coulson, D. P. Craig, A. Maccoll, A. Pullman, *Discuss. Farad. Soc.* **1947**, *2*, 36-38.
- [40] L. A. Auspos, L. A. R. Hall, J. K. Hubbard, J. W. Kirk, J. R. Schaefgen, S. B. S. Speck, *J. Polym. Science. A* **1955**, *15*, 9-17.
- [41] J. R. Schaefgen, *J. Polym. Sci.* **1955**, *15*, 203-219.
- [42] W. R. Roth, H. Henning, A. de Meijere, F. Hunold, S. Börner, M. Neumann, T. Wasser, J. Szurowski, C. Mlynek, *Liebigs Ann.* **1996**, 2141-2154.
- [43] J. B. Fortin, T.-M. Lu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 2459-2465.
- [44] J. J. Senkevich, G.-R. Yang, T.-M. Lu, *Colloids Surf. A, Physicochem. Engin. Asp.* **2003**, *216*, 167-173.
- [45] W. F. Beach, *Macromolecules* **1978**, *11*, 72-77.
- [46] L. A. Errede, R. S. Gregorian, J. M. Hyot, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5218-5223.
- [47] J. F. Gaynor, S. B. Desu, Senkevich, Jay. J., *Macromolecules* **1995**, *28*, 7343-7348.
- [48] M. Gazicki, G. Surendran, W. James, H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **1986**, *24*, 215-240.
- [49] J. B. Fortin, T.-M. Lu, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1945-1949.
- [50] R. Iwamoto, R. C. Bopp, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 1925-1938; S. Kubo, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 4558-4565.

- [51] S. Boduroglu, M. Cetinkaya, W. J. Dressick, A. Singh, M. C. Demirel, *Langmuir* **2005**, 23, 11391-11395.
- [52] M. Cetinkaya, S. Boduroglu, M. C. Demirel, *Polymer* **2007**, 48, 4130-4134.
- [53] Parylene Coating Services Inc., www.paryleneinc.com/applications.html, **25.05.2011**.
- [54] Parylene Engineering, Conformal Coatings Systems
http://www.paryleneengineering.com/parylene_for_leds.html, **25.05.2011**.
- [55] Advanced coating, <http://www.advancedcoating.com/appdata.html>, **25.05.2011**.
- [56] E. M. Tolstopyatov, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **2002**, 35, 1516–1525.
- [57] H.-Y. Chen, J. Lahann, *Langmuir* **2011**, 27, 34-48.
- [58] E. Meng, P.-Y. Li, Y.-C. Tai, *J. Micromech. Microeng.* **2008**, 18, 1-13; E. Zakar, M. D. Grapes, *Army Res. Lab.* **2009**, 1-16.
- [59] J. Zeng, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2003**.
- [60] X. Jiang, H. Y. Chen, G. Galvan, M. Yoshida, J. Lahann, *Adv. Funct. Mat.* **2008**, 18, 27-35.
- [61] J. Lahann, R. Langer, *Macromol. Rap. Comm.* **2001**, 22, 968-971.
- [62] P. N. Wahjudi, J. H. Oh, S. O. Salman, J. A. Seabold, D. C. Rodger, Y.-C. Tai, M. E. Thompson, *J. Biomed. Mat. Res., Part A* **2009**, 89A, 206-214.
- [63] R. Madan, A. Greiner, *Designed Monomers and Polymers* **2006**, 9, 81-87.
- [64] U. Westedt, M. Wittmar, M. Hellwig, P. Hanefeld, A. Greiner, A. K. Schaper, T. Kissel, *J. Contr. Rel.* **2006**, 111, 235-246; P. Hanefeld, S. Agarwal, R. Kumar, A. Greiner, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 265-269.
- [65] A. Bolognesi, C. Botta, A. Andicsova, U. Giovanella, S. Arnautov, J. Charmet, E. Laux, H. Keppner, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 2052-2057; M. Naddaka, F. Asen, S. Freza, M. Bobrowski, P. Skurski, E. Laux, J. Charmet, H. Keppner, M. Bauer, J.-P. Lellouche, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2011**, 49, 2952-2958.
- [66] A. Bolognesi, S. Arnautov, J. Charmet, E. Laux, H. Keppner, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119, 1528-1531.
- [67] J. Charmet, O. Banakh, E. Laux, B. Graf, F. Dias, A. Dunand, H. Keppner, G. Gorodyska, M. Textor, W. Noell, N. F. de Rooij, A. Neels, M. Dadras, A. Dommann, H. Knapp, C. Bortner, M. Benkhaira, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 5061-5065.
- [68] M. Cetinkaya, N. Malvadkar, M. C. Demirel, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* **2008**, 46, 640-648; M. C. Demirel, S. Boduroglu, M. Cetinkaya, A. Lakhtakia, *Langmuir* **2007**, 23, 5861-5863.
- [69] S. Pursel, M. W. Horn, M. C. Demirel, A. Lakhtakia, *Polymer* **2005**, 46, 9544-9548.
- [70] G. Demirel, N. Malvadkar, M. C. Demirel, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 4252-4255.
- [71] M. He, P.-I. Wang, T.-M. Lu, *Langmuir* **2011**, 27, 5107-5111.

- [72] N. A. Malvadkar, M. J. Hancock, K. Sekeroglu, W. J. Dressick, M. C. Demirel, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 1023-1028.
- [73] M. E. Alf, A. Asatekin, M. C. Barr, S. H. Baxamusa, H. Chelawat, G. Ozaydin-Ince, C. D. Petruczok, R. Sreenivasan, W. E. Tenhaeff, N. J. Trujillo, S. Vaddiraju, J. Xu, K. K. Gleason, *Adv. Mat.* **2010**, 22, 1993-2027.
- [74] M. C. Demirel, E. So, T. M. Ritty, S. H. Naidu, A. Lakhtakia, *J. Biomed. Mat. Res., Part B, Appl. Biomat.* **2007**, 81B, 219-223.
- [75] H.-Y. Chen, A. A. McClelland, Z. Chen, J. Lahann, *Anal. Chem.* **2008**, 80, 4119-4124.
- [76] J. Lahann, D. Klee, W. Pluester, H. Hoecker, *Biomat.* **2001**, 22, 817-826.
- [77] H. Nandivada, H.-Y. Chen, J. Lahann, *Macromol. Rap. Comm.* **2005**, 26, 1794-1799.
- [78] C. P. Tan, H. G. Craighead, *Materials* **2010**, 3, 1803-1832.
- [79] Y. Elkasabi, J. Lahann, *Biolog. Microarr., Methods Mol. Biol.* **2011**, 671, 261-279.
- [80] W. F. Gorham, U. S. Patent 3288728, **1966**.
- [81] J. Lahann, D. Klee, H. Höcker, *Macromol. Rap. Comm.* **1998**, 19, 441-444.
- [82] Y. Elkasabi, M. Yoshida, H. Nandivada, H.-Y. Chen, J. Lahann, *Macromol. Rap. Comm.* **2008**, 29, 855-870.
- [83] H. Pu, Y. Wang, Z. Yang, *Mat. Lett.* **2007**, 61, 2718-2722.
- [84] K. M. Vaeth, K. F. Jensen, *Macromolecules* **2000**, 33, 5336-5339.
- [85] J. F. Gaynor, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia **1995**.
- [86] M. Bobrowski, P. Skurski, S. Freza, *Chem. Phys.* **2011**, 382, 20-26.
- [87] Y. Elkasabi, H. Nandivada, H.-Y. Chen, S. Bhaskar, J. D'Arcy, L. Bondarenko, J. Lahann, *Chem. Vap. Dep.* **2009**, 15, 142-149.
- [88] M. Gensheimer, S. Agarwal, A. Greiner, *BioSpektrum* **2009**, 02/09, 164-165.
- [89] N. Malvadkar, W. J. Dressick, M. C. Demirel, *J. Mat. Chem.* **2009**, 19, 4796-4804; M. C. Demirel, M. Cetinkaya, A. Singh, W. J. Dressick, *Adv. Mat.* **2007**, 19, 4495-4499.
- [90] C. Fischer, H. Kriegsmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1969**, 367, 219-232.
- [91] J. Gidden, M. T. Bowers, A. T. Jackson, J. H. Scrivens, *J. Am. Soc. Mass Spec.* **2002**, 13, 499-505.
- [92] F. Uhlig, H. C. Marsmann, *Silicon Compounds, Silanes and Silicones*, Ed. N. Auner, J. Weis, Vol. 2nd Ed., VCH-Wiley, Weinheim **2008**.
- [93] D. A. Loy, R. A. Assink, G. M. Jamison, W. F. McNamara, S. Prabakar, D. A. Schneider, *Macromolecules* **1995**, 28, 5799-5803.
- [94] B. L. Joesten, *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, 18, 439-448.
- [95] D. E. Kirkpatrick, B. Wunderlich, *Die Makromolekulare Chemie* **1985**, 186, 2595-2607.
- [96] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, in *Structure Determination of Organic Compounds*, 3rd Ed., Springer, **2000**, 252.

- [97] E. Gallo, P. Klack, B. Scharfel, *BAM, Federal Institute For Materials Research And Testing, 6.35 Flammenschutz Von Polymeren*, Berlin, **2011**, 1-7.
- [98] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 581-591.
- [99] K. G. Pruden, K. Sinclair, S. Beaudoin, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2003**, 41, 1486–1496.
- [100] H. Scharifi, R. R. Lahiji, H.-C. Lin, P. D. Ye, L. P. B. Katehi, S. Mohammadi, *IEEE Transactions on advanced packaging* **2009**, 32, 84-92.
- [101] J. J. Senkevich, S. B. Desu, *Polymer* **1999**, 40, 5751-5759; W. A. Alpaugh, D. R. Morrow, *Thermochimica Acta* **1974**, 9, 171-204.
- [102] Y. Elkasabi, H. Y. Chen, J. Lahann, *Adv. Mat.* **2006**, 18, 1521-1526.
- [103] W. F. Beach, *Xylylene Polymers*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons Inc., **2002**.
- [104] Y. M. Elkasabi, J. Lahann, P. H. Krebsbach, *Biomat.* **2011**, 32, 1809-1815.
- [105] S. V. Narayanan, Gemeinsame Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig **2005**.
- [106] H.-Y. Chen, J. H. Lai, X. Jiang, J. Lahann, *Adv. Mat.* **2008**, 20, 3474-3480.
- [107] A. Schmidt, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2007**.
- [108] S. Iwatsuki, T. Itoh, M. Kubo, H. Okuno, *Polym. Bull.* **1994**, 32, 27-34.
- [109] N. Weiß, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen **2004**; J. Lahann, *Polym. Int.* **2006**, 55, 1361-1370; B.-J. Jeon, M.-H. Kim, J.-C. Pyun, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 154, 89-95.
- [110] L. Merhari, Springer Science and Business Media, Berlin, **2009**; H. Hopf, G. N. Gerasimov, S. N. Chavalun, V. I. Rozenberg, E. L. Popova, E. V. Nikolaeva, E. I. Grogoriev, S. A. Zavjalov, L. I. Trakhtenberg, *Chem. Vap. Dep.* **1997**, 3, 197-200.
- [111] M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mat.* **2000**, 12, 637-640.
- [112] W. R. Dolbier, W. F. Beach, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 122, 97-104.
- [113] G. Santayana, *WBF draft* **1999**, 1863-1952.
- [114] W. L. Dinges, The University of Oklahoma, Oklahoma **2006**.
- [115] J. Lahann, R. Langer, *Macromolecules* **2002**, 35, 4380-4386.
- [116] H.-Y. Chen, Y. Elkasabi, J. Lahann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 128, 374-380.
- [117] P. Hanefeld, Philipps-Universität Marburg, Marburg **2005**.
- [118] J. Lahann, M. Balcells, T. Rodon, J. Lee, I. S. Choi, K. F. Jensen, R. Langer, *Langmuir* **2002**, 18, 3632-3638.
- [119] J. Lahann, H. Höcker, R. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2947-2947.
- [120] N. Eiichi, *E. P.* 1260542, **2002**.
- [121] P. Hongting, S. Xiarong, *Acta Polymerica Sinica* **2006**, 7, 603-608.

[122] W. F. Gorham, U. S. Patent 3117168, **1964**.

9 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, Institut für Physikalische Chemie, Kernchemie und Makromolekulare Chemie, im Zeitraum vom Mai 2008 bis Juli 2011.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Andreas Greiner, danke ich für die Bereitstellung eines sehr interessanten Forschungsthemas und die vielseitigen Unterstützungen und die vielen Freiheiten während des gesamten Projekts. Ebenfalls möchte ich mich für sein Vertrauen bei der selbstständigen Organisation für Bestellungen innerhalb der Arbeitsgruppe bedanken, bei der ich viel gelernt habe. Besonders bedanke ich mich für die Möglichkeit, an vielen Konferenzen, auch im Ausland, teilnehmen zu können, und meine Forschung präsentieren zu dürfen.

Für die Übernahme des Koreferats danke ich Prof. Dr. Seema Agarwal. Ich fühle mich für ihr immer offenes Ohr für den Gerätebedarf der Arbeitsgruppe und organisatorische Fragen außerordentlich verbunden.

Für die Messung vieler Elementaranalysen, NMR-Spektren, massenspektrometrischen Untersuchungen und Weitwinkelröntgenanalysen und Hilfe bei Problemen danke ich den Mitgliedern der zentralen Serviceabteilung des Fachbereiches Chemie, besonders den Herren Klaus Pützer, Dr. Roland Wagner, Radostan Riedel, Klaus Harms, Jan Bamberger und Frau Natalia Fritzler. Für die Unterstützung bei Aufnahmen am Elektronenmikroskop danke ich Herrn Michael Hellwig.

Herrn Dr. Brunklaus am MPI Mainz danke ich für die Aufnahme von ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren.

Den Mitarbeitern der BAM, Herrn Prof. Dr. Bernhard Schartel, Herrn P. Klack und Frau Emilia Gallo, danke ich für die IR- und massenspektrometrischen Analyse der thermogravimetrischen Abbaustudie des siloxanmodifizierten PPX.

Herrn Johannes Hepperle und Herrn Jean Berkan Lindner vom Arbeitskreis Prof. Armido Studer in Münster danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit bei unserem Kooperationsprojekt. Auf diesem Weg möchte ich Johannes weiterhin viel Erfolg mit dem Projekt und bei seiner gesamten Doktorarbeit wünschen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Frau Elisabeth Giebel, die mich immer wieder mit elektrogewebten PEO-Faservliesen ausgestattet hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei der feinmechanischen und Elektrowerkstatt. Herr Gerhard Max, Herr Stefan Staubitz, Herr Werner Kröschel und Herr Michael Freundorfer haben durch ihre Ideen und Hilfe ebenfalls zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen. Auch Herrn Andreas Hedderich danke ich für die Bearbeitung jeglicher Probleme mit Computer oder Öldiffusionspumpen sowie zahlreicher weiterer Tipps bei der Nutzung und Wartung elektronischer Geräte.

Den Herren Markus Klein und Jörg Peilstöcker von der glastechnischen Werkstatt danke ich für die vielen gelungenen Sonderanfertigungen im Bezug auf meine Pyrolyseapparatur.

Frau Edith Schmidt danke ich für eine sehr gute Zusammenarbeit und dafür, dass sie immer ein offenes Ohr für alle Arbeitsgruppenmitglieder hat. Besonders danke ich ihr für viele wertvolle Gespräche und ihre Hilfe beim Ausfüllen von Anträgen jeglicher Art.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit danke ich Michael Bognitzki, Claudia Mattheis, Sebastian Paulig, Jan Seuring, Yi Zhang, Christian Brandl, Christian Heel, Christian Knierim, Rüdiger Ellinghaus, Kathrin Bubel, Christoph Luy, Fabian Mitschang, Ullrich Mayberg, Agnes Patton, Catarina Nardi-Tironi, Elisabeth Giebel, Dr. Roland Dersch und besonders Ilka Paulus und meinen Eltern.

Meinen „Vertiefern“ Robert Heide und Tom Breiding, sowie den Bachelorstudenten Jochen Mogk, Paul Ksionsko, Mats Timothy Knoop und Melanie Gerigk danke ich für die Arbeit in Teilbereichen meines Forschungsgebietes.

Mein besonderer Dank gilt meinem Laborpartner Jan Seuring, mit dem ich eine schöne Zeit in 4413 hatte, und der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Dein Raffaelokuchen sowie unserer Konferenzreise nach Delhi bleiben immer in guter Erinnerung. Ich wünsche dir weiterhin viel Erfolg bei deiner Doktorarbeit.

Den „Ehemaligen“ Norman Grabe, Julia Schmidt, Heiner Stange, Judith Hehl, Thorsten Röcker, Carsten Sinkel, Marco Gensheimer, Rüdiger Sauer und Max Siebert danke ich für die freundschaftliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe sowie die tollen Kochabende und dafür, dass auch immer für mein leibliches Wohl mit vegetarischem Essen gesorgt wurde.

Meinen „Mitdoktoranden“ sowie allen anderen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Arbeitskreises Greiner und Agarwal danke ich für das gute Arbeitsklima und ihre Hilfe. Besonders gern werde ich an die netten abendlichen Veranstaltungen, wie beispielsweise die entspannten Cocktailabende zurückdenken, die den guten Zusammenhalt innerhalb der Gruppe gefestigt haben.

Herrn Dr. Carsten Sinkel, Herrn Christian Heel und Herrn Christoph Luy danke ich für ihre Hilfe auf dem Gebiet der EDV-Betreuung. Carsten besonders für seine unendlich wichtigen Tipps zum Programm Topspin!

Bei Michael Bognitzki bedanke ich mich für seine wertvollen Ratschläge und Ideen mit denen er immer neue Impulse in meine Arbeit gebracht hat. Ebenso danke ich ihm für seine Freude und seinen Ehrgeiz an diesem Forschungsgebiet, die sich auf mich übertragen haben.

Ein ganz besonders herzlicher Dank gilt meiner Familie, die mich in der Zeit des Studiums und während dieser Arbeit immer unterstützt und aufgemuntert hat. Vielen Dank Mama, Papa und Krissi!

10 Anhang

10.1 Tabellarische Auflistung funktionalisierter Poly(*p*-xylylen)e hergestellt durch Gasphasenabscheidung

Die folgenden Tabellen geben den aktuellen Stand der PPX, hergestellt via CVD, an. Hierbei werden getrennt aufgelistet:

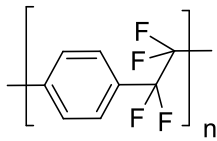
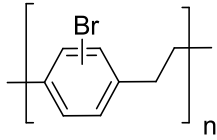
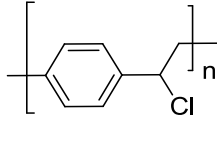
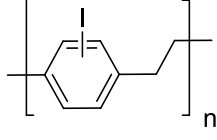
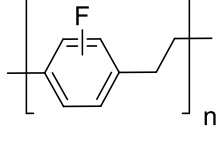
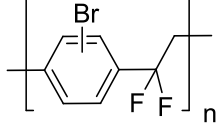
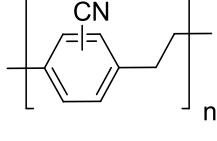
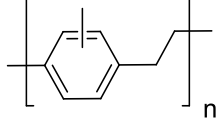
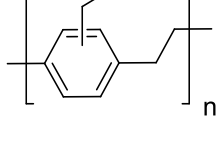
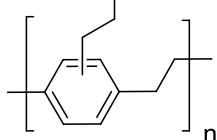
- a) PPX mit funktionellen Gruppen in jeder Repetiereinheit (Tabelle 57),
- b) PPX mit funktioneller Gruppe statistisch in jeder zweiten Repetiereinheit (Tabelle 58),
- c) PPX, welches durch Oberflächenfunktionalisierung nur partiell modifiziert wurde (Tabelle 59).

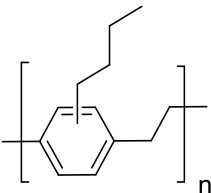
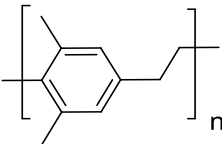
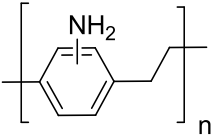
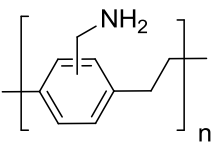
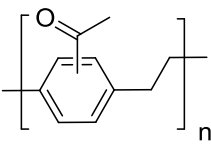
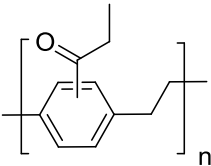
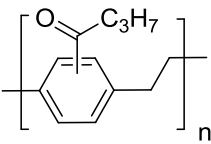
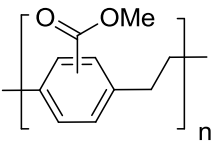
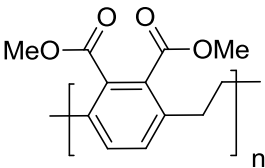
Eine Nummerierung der Substituenten wird nicht angegeben, da diese sich in variabler Position im Ring befinden, die Namensgebung ist überwiegend von den Autoren übernommen und folgt nicht den IUPAC-Bezeichnungen.

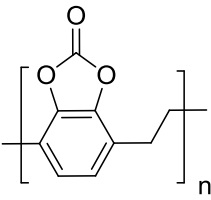
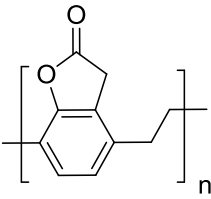
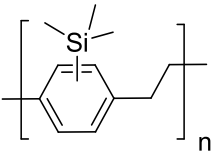
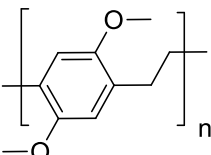
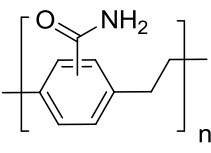
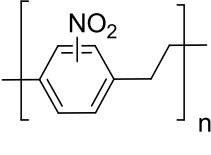
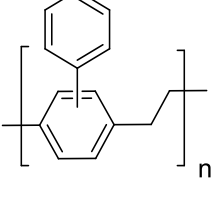
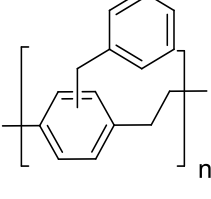
PPX-Copolymere oder Copolymere mit vinylischen Monomeren werden in dieser Auflistung nicht berücksichtigt finden sich jedoch seit den 60er Jahren in der Literatur.^[47, 80]

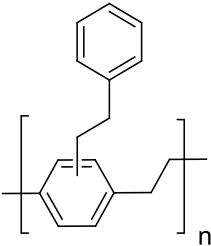
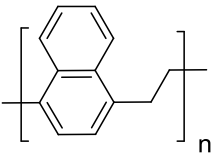
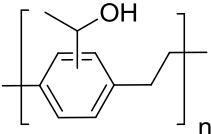
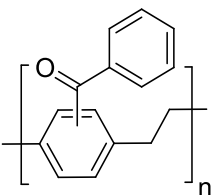
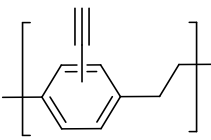
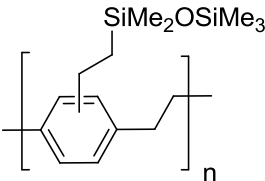
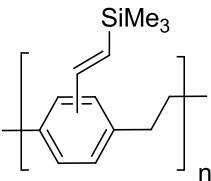
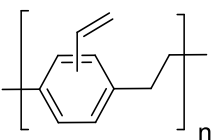
Tabelle 57. Durch CVD hergestellte Poly(-*p*-xylylen)e mit funktioneller Gruppe in jeder Repetiereinheit.

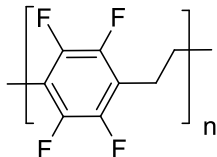
Struktur	Name Handelsname (falls vorhanden)
	Poly(<i>p</i> -xylylen) ^{[2, 111],a} Parylene N [®]
	Poly(chlor- <i>p</i> -xylylen) ^{[2, 52]a} Parylene C [®]
	Poly(dichlor- <i>p</i> -xylylen) ^[2] Parylene D [®]
	Poly(trichlor- <i>p</i> -xylylen) ^[17]

Struktur	Name Handelsname (falls vorhanden)
	Poly(α, α', α'-tetrafluor- <i>p</i> -xylylen) ^[112] Parylene HT [®] , Parylene-AF4 [®] , Parylene F, Parylene SF)
	Poly(brom- <i>p</i> -xylylen) ^{a, [2, 52]}
	Poly(α-chlor- <i>p</i> -xylylen) ^[113]
	Poly(iod- <i>p</i> -xylylen) ^[113]
	Poly(fluor- <i>p</i> -xylylen) ^[113]
	Poly(α,α-difluor-brom- <i>p</i> -xylylen) ^[87]
	Poly(cyano- <i>p</i> -xylylen) ^[2]
	Poly(methyl- <i>p</i> -xylylen) ^[2]
	Poly(ethyl- <i>p</i> -xylylen) ^[2] Parylene E
	Poly(<i>n</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}

Struktur	Name Handelsname (falls vorhanden)
	Poly(<i>n</i> -butyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(2,6-dimethyl- <i>p</i> -xylylen) ^[114]
	Poly(amino- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(aminomethyl- <i>p</i> -xylylen) ^[22]
	Poly(acetyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[2]b}
	Poly(propan-1-on- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(butan-1-on- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(carbomethoxy- <i>p</i> -xylylen) ^{[2]b}
	Poly(4,5-Dicarbomethoxy- <i>p</i> -xylylen) ^[115]

Struktur	Name Handelsname (falls vorhanden)
	Poly(4, 5-dicarbonsäureanhydrido- <i>p</i> -xylylen) ^[115]
	Poly(4-furan-1-on- <i>p</i> -xylylen) ^[115]
	Poly(trimethylsilyl- <i>p</i> -xylylen) ^[107]
	Poly(<i>para</i> -dimethoxy- <i>p</i> -xylylen) ^{[18]c}
	Poly(carbamido- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(nitro- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(phenyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(benzyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}

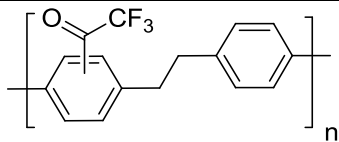
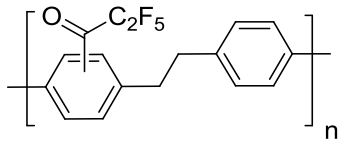
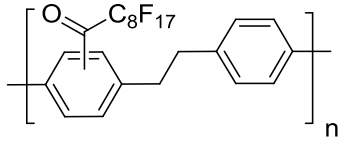
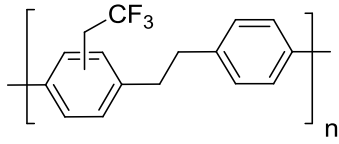
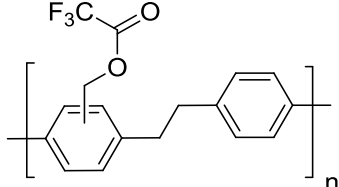
Struktur	Name Handelsname (falls vorhanden)
	Poly((2-phenyl)ethyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(4,5-buta-1,3-dienyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[18]c}
	Poly(propan-2-ol- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(benzoyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[17]b}
	Poly(ethinyl- <i>p</i> -xylylen) ^{[26]d}
	Poly((2-pentamethyldisiloxanyl)ethyl- <i>p</i> -xylylen) ^[107]
	Poly(2-(trimethylsilyl)vinyl- <i>p</i> -xylylen) ^[107]
	Poly(vinyl- <i>p</i> -xylylen) ^[107]

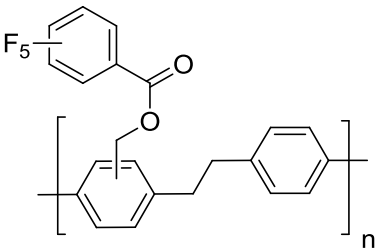
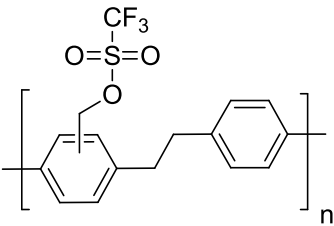
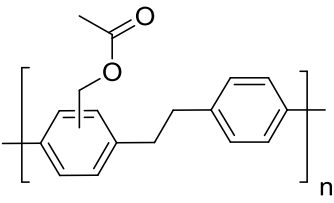
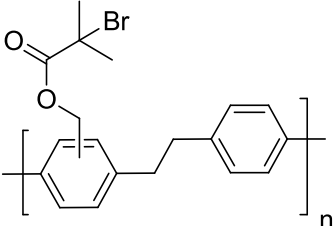
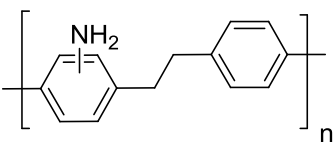
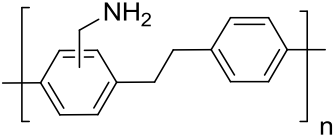
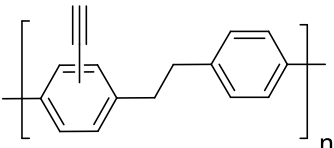
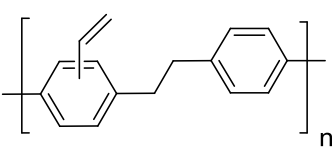
Struktur	Name Handelsname (falls vorhanden)
	Poly(tetrafluor- <i>p</i> -xylylen) ^[9] Parylene CF

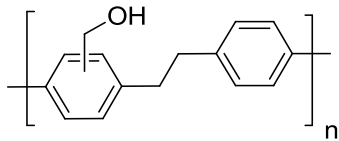
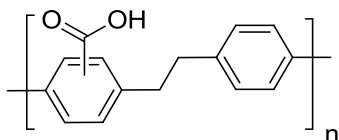
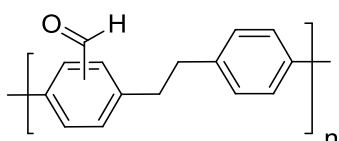
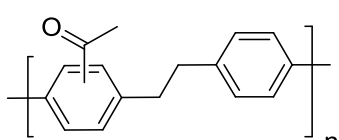
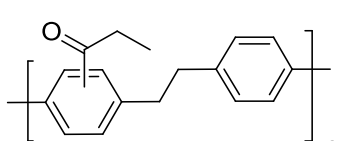
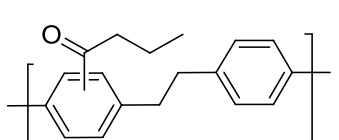
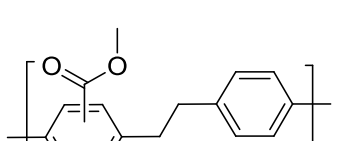
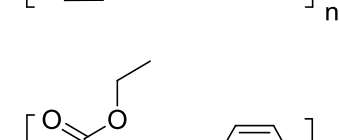
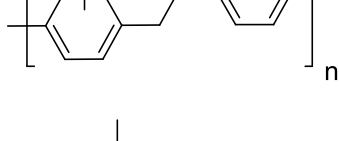
^a auch als nanostrukturierter Film, ^b nicht aus disubstituiertem [2.2]Paracyclophan, sondern mit temperaturkontrollierter Abscheidung erhalten, ^c Originalliteratur nicht zugänglich, ^d Die Filmqualität war nicht hoch, es wird vermutet, dass während der Pyrolyse Nebenreaktionen auftreten.

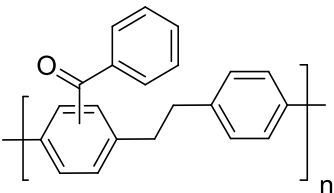
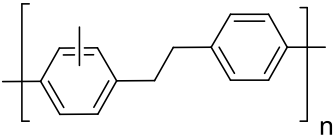
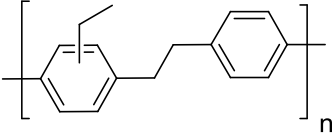
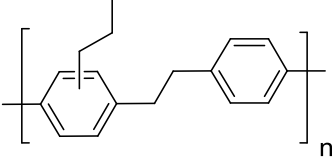
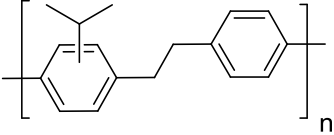
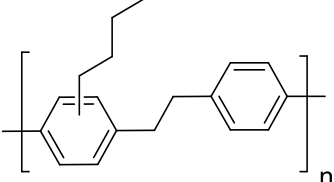
Anmerkung: Die Firma Kisco (Japan) bietet an: Parylene HR, SR und NR, diesen Polymeren wird eine gute Dehnbarkeit, sowie hohe Dauerbelastungstemperaturen zugeschrieben. Es wird angegeben, dass bis zu elf verschiedene Präkursoren im Portfolio enthalten sind, jedoch werden keine Strukturdetails mitgeteilt^[9];

Tabelle 58. Durch CVD hergestellte Poly(*p*-xylylen)e mit funktioneller Gruppe in jeder zweiten Repetiereinheit.

Struktur	Name Handelsname
	Poly(trifluoroacetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^{[51, 115, 116]a}
	Poly(2H,2H-pentafluoropropan-1-on- <i>p</i> -xylylen) ^[82, 116]
	Poly(2H,2H-hexadecaperfluoronon-1-on- <i>p</i> -xylylen) ^[44, 87]
	Poly(2,2,2-trifluorethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[117]
	Poly(hydroxymethyltrifluoroacetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[115]

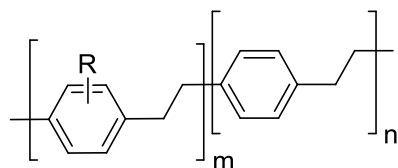
Struktur	Name Handelsname
	Poly(pentafluorobenzoylmethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[115, 116, 118]
	Poly(hydroxymethyltriflyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[115]
	Poly(hydroxymethylacetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[115]
	Poly(α -bromisobutyrylhydroxymethyl- <i>p</i> -xylylen) ^[60]
	Poly(amio- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[9, 116, 119] Parylene A
	Poly(aminomethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[9, 75, 120] Parylene AM
	Poly(ethinyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^{[21, 26]b} Parylene X
	Poly(vinyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[57]

Struktur	Name Handelsname
	Poly(hydroxymethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[61, 115]
	Poly(carboxy- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[83, 121]
	Poly(formyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[75, 77]
	Poly(acetyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[17]
	Poly(propionyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[82]
	Poly(butyryl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[17]
	Poly(carbomethoxy- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[17, 115]
	Poly(carbethoxy- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[57]
	Poly(methoxymethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[106]

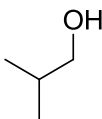
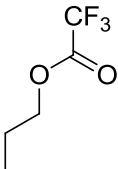
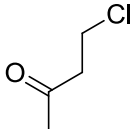
Struktur	Name Handelsname
	Poly(benzoyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[17, 82, 116]
	Poly(methyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen)
	Poly(ethyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[17]
	Poly(<i>n</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[17]
	Poly(<i>iso</i> -propyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[122]
	Poly(<i>n</i> -butyl- <i>p</i> -xylylen-co- <i>p</i> -xylylen) ^[17]

^a Herstellung auch als nanostrukturierter Film; ^b Die Autoren bestimmen mit IR-Spektroskopie die Copolymerzusammensetzung auf 80:20, funktionalisierter zu unfunktionalisierter Repetiereinheit.

Tabelle 59. Durch Oberflächenfunktionalisierung hergestellte PPX. In der Grundstruktur sind partiell Substituenten (R) eingeführt.



Literatur	funktionelle Gruppe
[13]	
[51]	
[51]	$\text{F}_{17}\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SiO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
[13]	
[13]	
[13]	
[13]	
[13]	
[13]	
[13]	

Literatur	funktionelle Gruppe
[13]	
[13]	
[13]	

Für Parylene C sind weitere Funktionalisierungen bekannt.^[62] Es wird kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben, da die Literatur sehr umfangreich und die Suche nach Polymeren in Datenbanken schwierig ist.

10.2 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Anna Katharina Bier, geboren am 23.03.1983 in Frankfurt am Main, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „Erzeugung substituierter Poly(p-xylylen)e durch Gasphasenabscheidung“ selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt wurde, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt wurden und alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet wurden.

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den

Anna Katharina Bier

10.3 Tagungsteilnahmen und Veröffentlichungen

Tagungen:

- 2008 Spring National ACS Meeting in New Orleans (USA) (6.-10. April), Progress in vapor-born Poly(*p*-xylylene)s, preparation, properties, application.
- 2010 International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (Macro 2010) in Neu Delhi (Indien), (15.-17. Dezember), Präsentation: Poly(*p*-xylylene)s in chemical vapour deposition (CVD) process - soluble and flexible films by functionalization of the precursor molecule [2.2]paracyclophane.
- 2008-2011 Makromolekulare Kolloquien in Freiburg (Deutschland)

Poster-Präsentation:

- 2010 Chemtogether@evonik in Marl und Essen (17.-19. November) Poly(*p*-xylylene) (PPX) – New Materials, Structure-Property Relation

Veröffentlichungen:

1. Bier, Anna K.; Bognitzki, Michael; Schmidt, Alexander; Greiner, Andreas. Synthesis, Properties, and Processing of New Siloxane Substituted Poly(*p*-xylylene) via CVD, *Macromolecules* **2011**.
2. Bier, Anna K.; Bognitzki, Michael; Greiner, Andreas. Synthesis, structure, and properties of alkyl-substituted PPXs by chemical vapor deposition for stent coatings, *Macromolecules* **2011**.

10.4 Lebenslauf

Name: Bier
Vorname: Anna Katharina
Geburtsdatum: 23. März 1983
Geburtsort: Frankfurt (Main)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Studium und Schulbildung

22/11/2011	mündliche Promotionsprüfung
05/2008 - 08/2011	Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit im Fachgebiet Makromolekulare Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andreas Greiner an der Philipps-Universität Marburg
08/2007 - 04/2008	Diplomarbeit mit dem Titel „Synthese von Poly(<i>p</i> -xylylen)en durch Chemical Vapour Deposition und Funktionalisierung von [2.2]Paracyclophanen mit Silyl- und Siloxanseitenketten“ auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie an der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Greiner
03/05/2007	Mündliche Diplomprüfung
05/10/2004	Vordiplom
10/2002 - 04/2008	Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg; Diplom im Studienfach Chemie
08/1993 - 06/2002	Gymnasium, Elisabethschule Marburg; Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife